

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра Электроники Твердого Тела
Направление «Физика»



***Исследование электронной структуры порфирина никеля
NiP методами рентгеновской фотоэлектронной и
абсорбционной спектроскопии***

Магистерская работа студента
Свирского Глеба Ильича

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., профессор **Виноградов А. С.**

Рецензент:
к. ф.-м. н., доцент **Некипелов С.В.**

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение	3
1. Обзор литературы	5
1.1. Практическое применение и перспективы использования комплексов порфиринов переходных 3d-металлов	5
1.2. Порфирин никеля NiP	5
1.2.1. Общие сведения: атомная и электронная структура	5
1.2.2. Обзор экспериментальных работ, посвященных изучению электронной структуры порфирина никеля NiP и родственных соединений	8
2. Экспериментальные методы исследования и детали эксперимента	11
2.1. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия	11
2.1.1. Структура рентгеновских спектров поглощения	12
2.1.2. Метод молекулярных орбиталей и квазимолекулярный подход к интерпретации ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения	14
2.1.3. Угловая зависимость рентгеновских спектров поглощения	15
2.2. Фотоэлектронная спектроскопия	17
2.3. Фотоэмиссионная спектроскопия с резонансным возбуждением	20
2.4. Оборудование Российско-Германского канала вывода и монохроматизации СИ электронного накопителя BESSY II и канала D1011 вывода и монохроматизации СИ электронного накопителя MAX II	22
2.5. Подготовка образцов, регистрация и обработка спектров	24
3. Полученные экспериментальные результаты и их обсуждение	26
3.1. Характеризация приготовленного образца NiP	26
3.2. Особенности спектра занятых электронных состояний по фотоэлектронным спектрам валентной фотоэмиссии и остовных уровней	28
3.3. Характеризация незанятых электронных состояний NiP: анализ рентгеновских Ni2p _{3/2} -, N1s- и C1s-спектров поглощения	34
3.4. Рассмотрение спектров валентной фотоэмиссии и рентгеновского поглощения на единой энергетической шкале	39
3.5. Дополнительная информация о занятых и свободных электронных состояниях порфирина никеля NiP по спектрам резонансной фотоэмиссии	41
Выводы	45
Благодарность	47
Список литературы	48

Введение

Координационные соединения – молекулы, которые образуются путем присоединения к центральному комплексообразующему атому других молекул или атомов, называемых лигандами. При этом химическая связь между центральным атомом и лигандами осуществляется за счет донорно-акцепторного механизма – смещения неподеленных электронных пар атомов лигандов на незанятые орбитали центрального атома-комплексообразователя. Такой механизм связывания отличается от обычной ковалентной связи, при которой поделенная электронная пара совместно создается валентными электронами атомов, участвующих в связи. Такое свойство позволяет центральному атому координировать вокруг себя несколько лигандов, причем их число больше, чем можно ожидать только при учете формальной валентности комплексообразующего атома. Эти особенности определяют многие физико-химические свойства координационных соединений и обуславливают их широкое применение в различных областях промышленности.

Одними из перспективных представителей координационных соединений являются порфирины, фталоцианины и селены переходных $3d$ -металлов. Эти соединения играют ключевую роль в некоторых важных биохимических процессах и используются или являются популярными кандидатами на использование в новейших технологических устройствах. Современный интерес к этому классу соединений обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, которые определяются в основном особенностями электронной структуры этих соединений. Следовательно, для полного понимания свойств и реализации полезного потенциала этих комплексов необходимы детальные сведения об их электронной структуре, а именно о спектре свободных и занятых электронных состояний.

Порфирин никеля NiP является характерным представителем класса подобных соединений. Этот молекулярный комплекс характеризуется суммарным спином, равным нулю, плоским строением и относительно высокой симметрией центральной части комплекса (симметрия плоского квадрата). Кроме того, обладая относительно простой атомной структурой, молекула NiP является прародителем многих производных порфиринов никеля. В совокупности это делает порфирин никеля NiP подходящим кандидатом для начала изучения деталей электронной структуры и химического связывания семейства соединений порфиринов никеля и родственных координационных соединений и распространения полученных результатов на более сложные комплексные соединения, характеризующиеся не полностью заполненными электронными оболочками центрального атома и/или более сложной атомной структурой.

Одним из традиционных и информативных инструментов для изучения свойств занятых электронных состояний является фотоэлектронная спектроскопия. Фотоэлектронные спектры основных уровней, измеряемые с использованием энергий квантов рентгеновского и ВУФ диапазона, позволяют получать информацию о химическом состоянии атомов в соединении, направлениях и величинах переноса электронной плотности. Фотоэлектронная спектроскопия валентной зоны, в свою очередь, позволяет изучать свойства верхних занятых электронных состояний.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия широко применяется для изучения свободных электронных состояний. На основе анализа ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения можно получать информацию о порядке следования, атомно-орбитальном составе и угловой симметрии свободных электронных состояний, а также о ближайшем окружении поглощающего атома.

С учетом вышесказанного, основными задачами настоящей магистерской работы были:

- Получение спектров валентной фотоэмиссии с использованием различных энергий возбуждающих квантов в диапазоне от 72 до 170 эВ и их последующий анализ с целью изучения энергетического спектра и свойств занятых электронных состояний порфирина никеля NiP.
- Получение информации о низших незанятых электронных состояниях порфирина никеля NiP на основе совместного анализа ближней тонкой структуры $Ni2p_{3/2}$ -, $N1s$ - и $C1s$ -спектров рентгеновского поглощения.
- Сравнительный анализ $C1s$ - и $N1s$ -спектров поглощения порфирина никеля NiP и свободного порфина H_2P для выяснения влияния на характер химического связывания в комплексе замены атома никеля в NiP на атомы водорода (H_2P).
- Совместный анализ на единой энергетической шкале спектра фотоэмиссии и спектров поглощения NiP для определения характера и атомно-орбитального состава низшего и последующих незанятых электронных состояний.
- Рассмотрение спектров валентной фотоэмиссии с резонансным возбуждением с использованием энергий квантов в областях вблизи $Ni2p_{3/2}$ - и $N1s$ -порогов ионизации с целью получения дополнительной информации о свойствах низших свободных и верхних занятых электронных состояниях NiP.

1. Обзор литературы

1.1. Практическое применение и перспективы использования комплексов порфиринов переходных 3d-металлов

Порфирины переходных 3d-металлов (3d-MPs) составляют класс уникальных соединений, которые повсеместно встречаются в природе и выполняют множество различных функций от каталитического окислирования до фотосинтеза. Ввиду своих особых фотохимических, окислительно-восстановительных, термических, координационных свойств, широких возможностей модификации атомного строения, а также особенностей электронной структуры 3d-MPs играют ключевую роль в некоторых биохимических процессах и широко используются во множестве технологических приложений [1,2]. На сегодняшний день порфирины переходных 3d-металлов уже нашли применение или являются наиболее популярными кандидатами на использование в таких областях современной науки и технологий как молекулярная электроника (молекулярные провода, одномерные проводники и полупроводники) [3], нелинейная оптика (оптоэлектрические затворы) [4], катализ [5], фотовольтаика (фотосенсибилизаторы в ячейках Гретцеля) [6], спинтроника [7], диагностика и терапия онкологических заболеваний [8], в качестве химических сенсоров [9], жидких кристаллов [10] светособирающих комплексов [11], магнитных материалов [12] и устройств хранения информации [13]. Кроме того, поскольку порфирины 3d-металлов входят в состав таких жизненно важных молекул, как гемоглобин, хлорофилл и некоторые ферменты, большие надежды возлагаются на их использование в биомиметике – создании технологических устройств, в основе которых лежит копирование уникальных функций и процессов живых организмов [14,15].

Полезные свойства 3d-MPs определяются главным образом особенностями их атомного строения и электронной структуры. В связи с этим для полного понимания свойств и реализации потенциала 3d-MPs важными являются всесторонние экспериментальные и теоретические исследования подобных соединений.

1.2. Порфирин никеля NiP

1.2.1. Общие сведения: атомная и электронная структура

Порфирин никеля NiP ($C_{20}H_{12}N_4Ni$) является одним из самых простых порфиринов 3d-металлов. NiP – молекулярный комплекс, который состоит из центрального комплексообразующего атома никеля, связанного с устойчивым лигандом – порфиновым макроциклом (Рис. 1). Порфиновый лиганд образован четырьмя пиррольными кольцами NC_4 ,

которые сцеплены между собой углеродными атомами C_α через мостиковые атомы углерода C_β . Порфирин никеля NiP обладает относительно простой атомной структурой и поэтому является прародителем большого семейства производных порфиринов никеля, которые получают присоединением к NiP на его периферии разнообразных функциональных групп (например, этильной, бутильной, фенильной). Подобная химическая функционализация существенно расширяет набор полезных свойств группы порфиринов никеля.

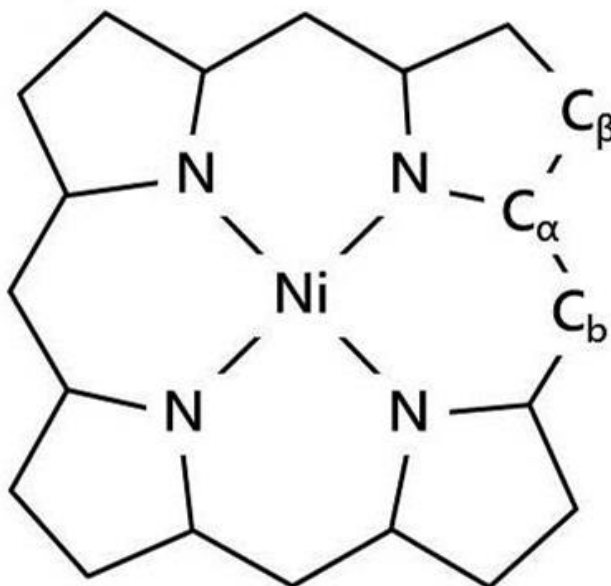


Рисунок 1. Схематическое изображение молекулы порфирина никеля NiP.

Молекула NiP плоская, и ее атомное строение характеризуется группой D_{4h} точечной симметрии. Особенности электронной структуры NiP определяются электронным строением центрального атома никеля и порфинового макроцикла, а также их химическим взаимодействием. Ковалентное связывание между атомом никеля и порфиновым лигандом имеет донорно-акцепторный характер и осуществляется путем смещения неподеленной $2p$ -электронной пары каждого из пиррольных атомов азота на свободную $3d$ -орбиталь атома никеля [16]. В результате формируются четыре sp^2d -гибридизированные σ -связи, которые обеспечивают квадратную координацию атома никеля атомами азота. Стоит отметить, что такая связь отличается от обычной двухцентровой ковалентной связи. Вероятно, это находит отражение в электронном спектре свободных и занятых состояний NiP и, следовательно, должно проявляться в спектрах рентгеновского поглощения и фотоэмиссии.

Электронный спектр полиатомной системы (молекулы, комплекса) может быть описан с помощью спектрального распределения связывающих и разрыхляющих одноэлектронных МО этой системы, которые, как правило, характеризуют занятые и свободные электронные состояния полиатомной системы соответственно. Атом металла и

ближайшие к нему атомы азота формируют квазимолекулу MN_4 , также характеризуемую группой D_{4h} точечной симметрии, как и вся молекула порфирина никеля NiP в целом. Для $3d$ -MPs эта часть комплекса является, как правило, наиболее химически активной и, таким образом, определяет их основные приложения. Согласно квазимолекулярному подходу верхние занятые и нижние незанятые электронные состояния NiP могут быть описаны молекулярными орбиталями (МО), которые образуются за счет ковалентного смешивания между валентными $M3d, 4s, 4p$ - и $N2p$ -атомными орбиталями (АО). Учитывая, что квазимолекула MN_4 имеет симметрию плоского квадрата, то, согласно теории кристаллического поля [17], пять изначально вырожденных $Ni3d$ -АО расщепляются на двукратно вырожденную $e_g(3d_{xz,yz})$ - и невырожденные $a_{1g}(3d_{z^2})$ -, $b_{2g}(3d_{xy})$ - и $b_{1g}(3d_{x^2-y^2})$ -компоненты. Восемь $Ni3d$ -электронов заполняют орбитали в порядке возрастания энергии, определяемым кристаллическим полем. Таким образом, двухвалентный атом никеля Ni(II) в NiP имеет электронную конфигурацию Ni^{2+} иона $(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^2(b_{1g})^0$. Как следствие, NiP характеризуется полностью заполненными электронными оболочками и, следовательно, суммарным спином равным нулю ($S=0$), что подтверждается оптическими экспериментами [18,19] и квантово-механическими расчетами [20,21]. Этот факт значительно упрощает анализ и интерпретацию спектроскопических данных, поскольку отсутствует обменное взаимодействие между электронами частично заполненных оболочек и электроном в рентгеновском возбужденном состоянии. Это взаимодействие может влиять на спектр незанятых состояний исходной молекулы и, как следствие, приводить к сильным искажениям в форме рентгеновских спектров поглощения.

В свою очередь, $3d$ -АО никеля связываются с $N2p$ -АО, формируя МО σ -типа, описываемые a_{1g} - и b_{1g} -симметрией, и π -типа, имеющие b_{2g} - и e_g -симметрию. Кроме того, если учесть, что $Ni4p$ -АО также принимают участие в связывании, то это приводит к образованию σe_u -, πa_{2u} - и πe_u -МО. Стоит отметить также еще две МО π -типа, πa_{2g} и πb_{2u} , которые образуются только из $N2p$ -АО и являются несвязывающими [22]. В случае плоской молекулы π - и σ -МО имеют различную ориентацию относительно молекулярной плоскости: МО σ -типа располагаются в плоскости молекулы, а π -типа ориентированы перпендикулярно к ней [23]. Как правило, π -связывание более слабое в сравнении с σ -связыванием, что приводит к меньшим энергиям для связывающих и разрыхляющих МО π -типа.

В конденсированном состоянии NiP представляет собой молекулярный кристалл, структурной единицей которого является порфиновый димер, состоящий из двух сдвинутых друг относительно друга молекул NiP (Рис. 2), которые связаны между собой за счет π - π взаимодействия π -орбиталей, делокализованных на порфиновом макроцикле [24,25].

Сцепление между димерами характеризуется слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Как следствие, электронная структура кристалла порфирина никеля в основном определяется электронной структурой отдельной молекулы, что позволяет достаточно полно описывать валентную зону и зону проводимости кристалла NiP отдельными узкими подзонами, которые происходят из одноэлектронных МО, описывающих занятые и свободные электронные состояния одной молекулы NiP соответственно.

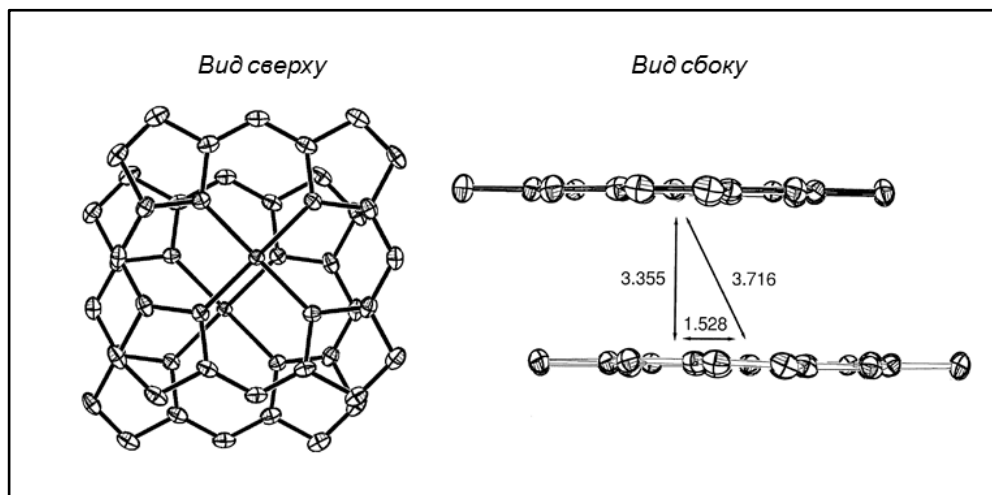


Рисунок 2. Изображение конфигурации димера NiP в молекулярном кристалле. Расстояния приведены в ангстремах [24].

1.2.2. Обзор экспериментальных работ, посвященных изучению электронной структуры порфирина никеля NiP и родственных соединений

Ввиду технологического и научного интереса детали электронной структуры и химического связывания NiP являлись предметом большого числа экспериментальных работ. Порфирин никеля NiP, а также родственные ему порфирины никеля изучались с применением методов оптической спектроскопии поглощения в ИК, видимом и УФ диапазонах [26-28], фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней и валентной зоны [16,29-34], рентгеновской абсорбционной спектроскопии [35-38] и сканирующей туннельной микроскопии [39].

Спектры порфиринов никеля, получаемые с использованием оптической спектроскопии поглощения, в принципе, содержат в себе информацию о занятых и свободных электронных состояниях комплекса. Однако эта информация содержится в оптических спектрах опосредованно в виде энергий и сил осцилляторов наблюдаемых электронных переходов. Поэтому анализ абсорбционных полос в спектрах оптического поглощения NiP затруднен из-за сложного атомно-орбитального состава МО, между

которыми происходит электронный переход. Более того, соответствующие спектры NiP и его производных состоят лишь из двух полос поглощения (так называемые Q- и В-полосы), которые соответствуют переходам электронов с энергией в несколько электронвольт лишь между высшими занятыми и низшими свободными МО, расположенными вблизи уровня Ферми.

Рентгеновские спектры поглощения, напротив, формируются за счет переходов основных электронов на свободные состояния системы и потому позволяют исследовать спектр свободных электронных состояний. Однако на сегодняшний день известно лишь небольшое число работ, в которых рентгеновская абсорбционная спектроскопия применялась для изучения незанятых состояний NiP и других порфиринов никеля. В работах [35,36] с помощью анализа Ni1s-спектров поглощения исследовалась геометрия молекул разнообразных порфиринов никеля, межатомные расстояния, углы поворота отдельных частей молекул относительно плоскости порфиринового лиганда, а также влияние различных периферийных заместителей на соответствующие спектры. Работы [37,38] были посвящены анализу ближней тонкой структуры Ni2p- и N1s-спектров поглощения серии порфиринов никеля, которые отражают взаимодействие атома никеля с пиррольными атомами азота. В результате было установлено, что в порфиринах никеля велика роль Ni3d–N2p смешивания между валентными АО никеля и азота. Также было показано, что низшее свободное состояние во всех исследованных порфиринах никеля, а также во фталоцианине никеля NiPc описывается разрыхляющей МО σ -типа с главенствующим вкладом Ni3d_{x²-y²}-АО; следующие свободные состояния формируются из валентных орбиталей атомов никеля, азота и углерода. Кроме того, был обнаружен эффект обратного донирования (π -back donation), заключающийся в трансфере части 3d-электронной плотности с центрального атома никеля на более электроотрицательные атомы азота, что приводит к увеличению эффективного положительного заряда на атоме никеля. Этот эффект обнаруживается в высокоэнергетическом сдвиге тонкой структуры Ni2p-спектров поглощения относительно соответствующего спектра металлического никеля.

Также известны работы [31,33,34], в которых методами валентной фотоэмиссии исследовалась природа верхних занятых электронных состояний тетрафенилпорфирина никеля NiTPP, который получается из исходного порфирина никеля NiP путем присоединения на его периферии четырех бензольных групп. Однако данные результаты не могут быть распространены на простейший порфирин никеля NiP, поскольку известно, что на энергетическое расположение верхних занятых электронных состояний существенное влияние оказывают периферийные группы, а также электронная конфигурация центрального атома металла [21]. Измерения валентной фотоэмиссии для NiP в литературе отсутствуют, в

том числе валентной фотоэмиссии с резонансным возбуждением, которая, как было показано в работе [40] на примере родственных макроциклов фталоцианинов переходных $3d$ -металлов, является мощным инструментом для исследования природы верхних занятых состояний и процессов распада основных возбуждений.

2. Экспериментальные методы исследования и детали эксперимента

2.1. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия является одним из популярных и эффективных экспериментальных методов, который позволяет получать информацию об энергетическом распределении, угловой симметрии, локализации и атомно-орбитальном составе свободных электронных состояний, а также о межатомных расстояниях [41].

В своей традиционной форме получение спектров поглощения заключается в измерении интенсивности излучения, прошедшего через образец, и последующем вычислении спектральной зависимости коэффициента поглощения. Ослабление интенсивности dI параллельного монохроматического пучка лучей слоем вещества dx пропорционально начальной интенсивности I_0 и происходит по экспоненциальному закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$dI = -\tau I_0 dx \text{ или } I = I_0 e^{-\tau x} \quad (2.1)$$

Коэффициент τ есть линейный коэффициент ослабления излучения и может быть представлен в виде суммы: $\tau = \mu + \sigma_s$. Первый член μ называется коэффициентом истинного поглощения и учитывает ослабление излучения вследствие полного поглощения рентгеновского фотона. Второй член σ_s описывает процессы когерентного и некогерентного рассеяния рентгеновского излучения. При уменьшении энергии падающего излучения (росте длины волны λ) излучения и увеличении порядкового номера Z поглощающего атома роль поглощения очень сильно возрастает. В интервале энергий фотонов 100 – 1000 эВ поглощение играет главную роль, и в этом случае коэффициентом рассеяния можно пренебречь [42].

Для последующего изложения необходимо также ввести понятие сечения поглощения, характеризующее вероятность поглощения атомом рентгеновского кванта. Линейный коэффициент поглощения μ связан с сечением поглощения σ следующей формулой:

$$\mu = \frac{N_A \rho}{A} \sigma, \quad (2.2)$$

где N_A – число Авогадро, A – атомный вес атома поглощающего вещества, ρ – плотность вещества.

2.1.1. Структура рентгеновских спектров поглощения.

Поглощение атомом (молекулой, кластером) кванта излучения с энергией $E=h\nu$ с наибольшей вероятностью происходит при энергии кванта близкой к энергии ионизации E_i внутренней i -той электронной оболочки. Если энергия кванта больше энергии ионизации ($h\nu \geq E_i$), то электрон с уровня i будет выброшен за пределы атома или, другими словами, произойдет фотоионизация поглощающего атома с образованием фотоэлектрона и катиона. При энергии $h\nu < E_i$ электрон может перейти в одно из вышележащих свободных электронных состояний атома (молекулы). При этом в соответствующем спектре поглощения можно отметить следующие особенности: наличие четкого края поглощения, соответствующего началу непрерывного поглощения и переходам остовных электронов в область сплошного спектра; существование дискретных полос поглощения перед краем, которые соответствуют переходам электронов на свободные (ридберговские или молекулярные) электронные состояния; монотонное уменьшение коэффициента поглощения за краем по степенному закону $\sim \omega^{-3}$ [42].

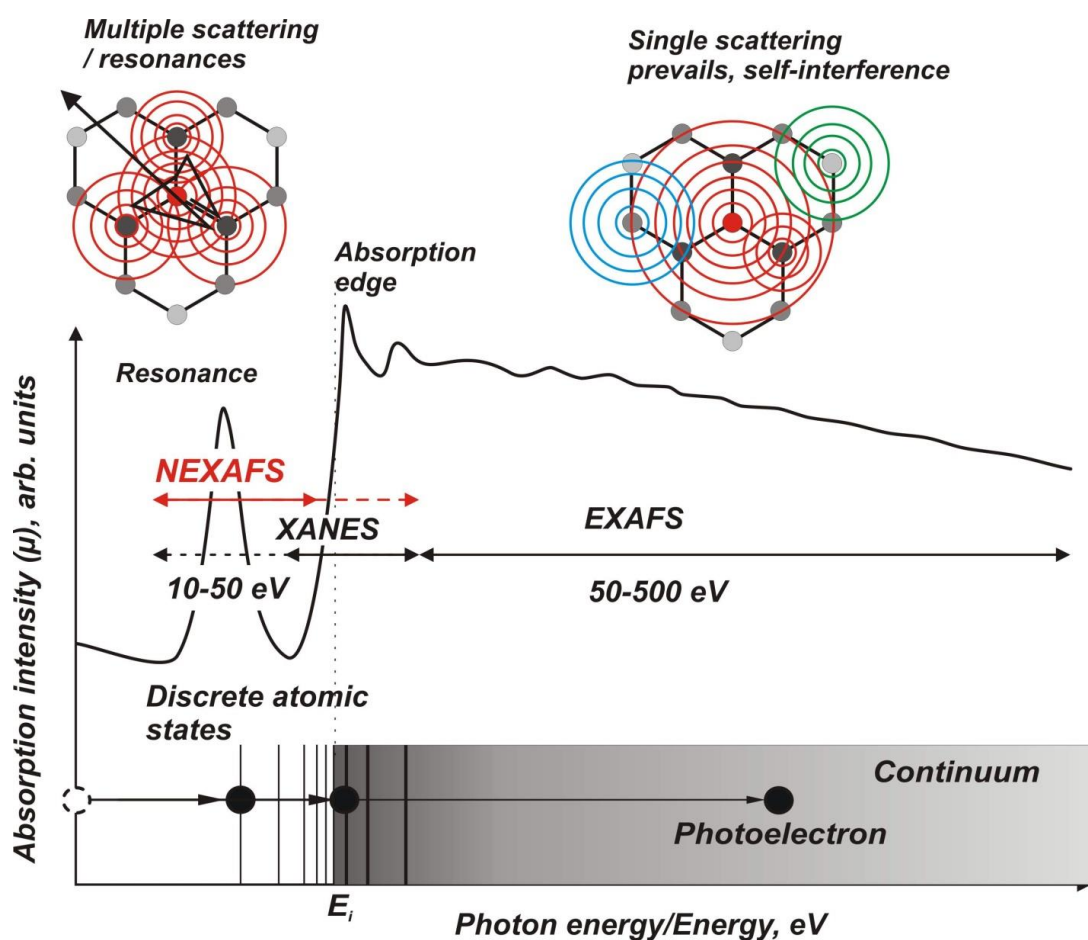


Рисунок 3. Пример рентгеновского спектра поглощения [43].

На рис. 3 представлен классический рентгеновский спектр поглощения. При его рассмотрении можно выделить несколько характерных участков. Область спектра поглощения, начинающаяся примерно на 40–50 эВ¹ выше края поглощения и простирающаяся на сотни электронвольт выше него, получила название дальней тонкой структуры спектра поглощения или EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Вторая область, расположенная перед краем поглощения и выше него вплоть до 25–30 эВ, называется ближней тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения (БТС РСП). В англоязычной литературе используется сокращение NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) или XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure). Во многих случаях абсорбционные структуры этой части спектра являются доминирующими.

Принципиальные различия структур NEXAFS и EXAFS можно объяснить с точки зрения процессов рассеяния фотоэлектрона, образующегося в результате поглощения рентгеновского кванта, на атомах ближайшего окружения. Если длина волны $\lambda_{pe} = h/\sqrt{2m\varepsilon}$ вырванного фотоэлектрона заметно меньше расстояния R между поглощающим атомом и атомами ближайшего окружения, то происходит однократное рассеяние фотоэлектрона с небольшой амплитудой обратного рассеяния, приводящее к малой интенсивности интерференции между падающей и рассеянной волнами и, следовательно, слабым осцилляциям коэффициента поглощения и формированию структур EXAFS. Таким образом, эта часть спектра содержит информацию о длинах связей и координационных числах. NEXAFS образуется при больших длинах волн фотоэлектрона, сравнимых с межатомными расстояниями. В этом случае рассеяние фотоэлектронной волны имеет характер многократного и происходит одновременно на всех атомах ближайшего окружения. При определенных энергиях фотоэлектронов ε интенсивность интерференции между падающей и отраженными фотоэлектронными волнами значительно возрастает, приводя к образованию мощных абсорбционных пиков в NEXAFS. Другими словами, при определенных энергиях фотоэлектронов процессы рассеяния приводят к временному захвату фотоэлектрона и формированию квазистационарных возбужденных состояний (резонансов формы) полиатомной системы, локализованных внутри области, ограниченной поглощающим атомом и его ближайшим окружением (квазимолекулой) [44]. На спектре поглощения такие состояния проявляются в виде интенсивных абсорбционных пиков, которые также принято называть резонансами формы. Таким образом, NEXAFS содержит в себе информацию о деталях химического связывания поглощающего атома с его окружением.

¹ Имеется в виду кинетическая энергия ε фотоэлектрона.

2.1.2. Метод молекулярных орбиталей и квазимолекулярный подход к интерпретации ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения

Принципиально важно, что резонансы формы могут быть достаточно полно описаны как одноэлектронные возбуждения остовных электронов на свободные состояния полиатомной системы. В первом приближении резонансные эффекты не зависят от окружения поглощающего атома во второй и последующих координационных сферах. Это позволяет описывать свободные электронные состояния полиатомной системы с помощью молекулярных орбиталей (МО) соответствующей квазимолекулы. В этом случае основные полосы поглощения в NEXAFS связываются с дипольно-разрешенными переходами остовных электронов на свободные разрыхляющие МО квазимолекулы. Такое рассмотрение лежит в основе квазимолекулярного подхода к анализу ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения полиатомных систем (молекул, комплексов, твердых тел), который в значительной степени основан на традиционном методе молекулярных орбиталей [41].

Хотя количественная интерпретация NEXAFS является трудоемкой и не всегда однозначной задачей, подход, основанный на методе МО, позволяет получить физически наиболее ясную интерпретацию экспериментальных результатов. В данном подходе считается, что электрон в квазимолекуле может находиться у каждого из ее атомов с определенной вероятностью и при этом вблизи атома он ведет себя как обычный атомный электрон. Соответствующая волновая функция электрона представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей:

$$\varphi_m = \sum_n C_{nm} \psi_n, \quad (2.3)$$

где коэффициенты C_{nm} находятся при решении уравнения Шредингера из условия минимума полной энергии системы. Квадраты коэффициентов $|C_{nm}|^2$ есть вероятности нахождения электрона в состоянии с волновой функцией ψ_n вблизи атома.

Известны две модели, позволяющие в рамках подхода МО описывать рентгеновские возбужденные состояния: модель виртуальных орбиталей и модель эффективного остова (или (Z+1) аналогия) [41,44].

В модели виртуальных орбиталей рентгеновскому возбужденному состоянию соответствует свободная (виртуальная) МО, которая представлена в виде линейной комбинации валентных АО, рассчитанных в основном состоянии. Однако в этом подходе никак не учитывается влияние вакансии, образовавшейся во внутренней электронной оболочке при поглощении рентгеновского кванта. Тем не менее, нередко оказывается, что учет рентгеновской вакансии приводит лишь к увеличению энергий связи МО примерно на

одну и ту же величину и при этом не меняет их взаимного энергетического положения [44]. Также в этом методе для идентификации полос поглощения в NEXAFS принимается в расчет энергия и симметрия молекулярных орбиталей.

Модель эффективного остова позволяет учесть образующуюся вакансию. В этом случае допускается, что наличие вакансии в одной из внутренних оболочек атомов воспринимается внешними электронами квазимолекулы как увеличение эффективного заряда ядра атома на единицу. Тогда рентгеновские возбуждения исследуемой квазимолекулы должны быть подобны оптическим состояниям молекулы, полученной из исходной при замене поглощающего атома на атом следующего по порядку элемента периодической таблицы Менделеева ((Z+1) аналогия). Как следствие, на основе (Z+1)-анalogии возможна интерпретация исследуемого рентгеновского спектра путем его сравнения с соответствующим оптическим спектром (Z+1)-молекулы-аналога.

2.1.3. Угловая зависимость рентгеновских спектров поглощения.

Зависимость сечения поглощения $\sigma(E)$ в одноэлектронном приближении может быть вычислена с помощью золотого правила Ферми как вероятность перехода электрона из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$ под действием электромагнитного излучения:

$$\sigma(E) \sim E |\langle f | \exp^{ikr} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2, \quad (2.4)$$

где E – энергия поглощенного рентгеновского кванта, \mathbf{k} – волновой вектор падающего излучения, \mathbf{e} – вектор поляризации падающего излучения, \mathbf{p} – оператор импульса электрона. Учет дипольного приближения $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$, применимого, если длина волны падающего излучения значительно превышает радиус поглощающей оболочки, позволяет представить \exp^{ikr} в виде степенного ряда и оставить только первый член разложения. Это приводит к следующей формуле:

$$\sigma \sim E |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2. \quad (2.5)$$

Считая излучение полностью поляризованным и учитывая, что $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, получим:

$$\sigma \sim E |\langle f | r | i \rangle|^2 \cdot \cos^2 \theta, \quad (2.6)$$

где r – радиус-вектор фотоэлектрона, а θ – угол между дипольным моментом электронного перехода и вектором поляризации падающего излучения.

Из последней формулы очевидно, что интенсивность электронных переходов, а следовательно и поглощения будет максимальной, если дипольный момент перехода

параллелен вектору поляризации падающего излучения ($\theta=0^\circ$), и минимальной при их перпендикулярной взаимной ориентации ($\theta=90^\circ$). Данный факт лежит в основе метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии с угловым разрешением (angle-dependent NEXAFS spectroscopy), которая является мощным инструментом для определения пространственной локализации свободных электронных состояний, ориентации молекул в упорядоченных структурах (например, молекулярных кристаллах) и молекул адсорбата на поверхности и т.д.

В качестве примера на рис. 4 приведены рентгеновские C1s-спектры поглощения высокоориентированного пиролитического графита, измеренные при различных углах падения излучения на образец (на рисунке обозначен угол между вектором падающего излучения и нормалью к поверхности образца) [45]. Можно видеть, что при нормальном падении излучения на образец интенсивности переходов в σ -состояния (высокоэнергетическая часть спектра) доминируют, в то время как интенсивности переходов в π -состояния (низкоэнергетическая часть спектра) практически равны нулю. При увеличении угла между падающим излучением и нормалью наблюдаются рост интенсивностей π -резонансов и убывание интенсивностей резонансов, соответствующих переходам в σ -состояния. Данный анализ позволяет заключить, что атомные плоскости в графите высоко упорядочены.

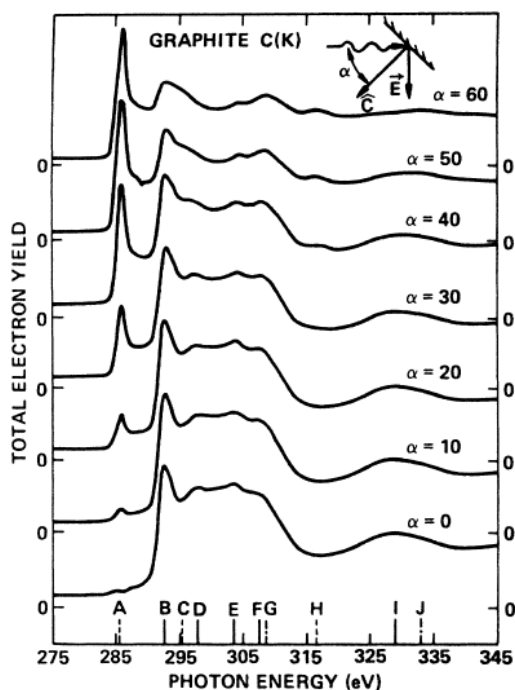


Рисунок 4. C1s-спектры поглощения высокоориентированного пиролитического графита, измеренные при разных углах между нормалью к поверхности образца и падающим излучением [45].

2.2. Фотоэлектронная спектроскопия

Другим широко используемым методом изучения электронной структуры твердых тел является фотоэлектронная спектроскопия (Photoelectron Spectroscopy, PES) [46]. Физически метод основан на явлении фотоэлектрического эффекта, в котором электрон, первоначально находясь в атоме с энергией связи E_B относительно уровня Ферми, поглощает фотон с энергией $h\nu$ и покидает твердое тело с некоторой кинетической энергией E_K :

$$E_K = h\nu - E_B - \phi, \quad (2.7)$$

где ϕ – работа выхода материала, отсчитываемая от уровня вакуума. Фотоэффект возможен только в том случае, если энергия фотона $h\nu$ больше суммы энергии связи и работы выхода: $h\nu \geq E_B + \phi$. Зная энергию квантов и работу выхода изучаемого вещества, можно определить энергию связи электрона и таким образом получить информацию о структуре заполненных электронных состояний.

Следует принять во внимание чисто экспериментальный аспект в определении энергии связи. В реальном эксперименте электрон, попадая в энергетический анализатор, замедляется или ускоряется полем, создаваемым контактной разностью потенциалов между образцом и анализатором, вызванной разностью их работ выхода. Эта разность должна быть учтена при определении кинетической энергии фотоэлектронов. Однако так как образец и анализатор, находясь в электрическом контакте, имеют общий уровень Ферми, то он служит идеальным репером для определения кинетической энергии. Таким образом, можно определить кинетическую энергию как $E'_K = h\nu - E_B$, не зависящей от работы выхода анализатора.

В зависимости от энергии фотонов, используемых для возбуждения электронов, фотоэлектронную спектроскопию можно условно разделить на два типа: ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).

В УФЭС используются фотоны ультрафиолетового спектрального диапазона с энергией 10 – 50 эВ (соответствующие длины волн 1000 – 250 Å). В результате УФЭС используется для изучения заполненных состояний валентной зоны. Можно показать, что интенсивность фотоэлектронного сигнала пропорциональна плотности заполненных электронных состояний:

$$I(E_K) \sim \overline{|M_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2} N_i(E) \sqrt{E + h\nu}, \quad (2.8)$$

где M_{if} – матричный элемент электронного перехода, $N_i(E)$ – плотность начальных состояний. Таким образом, с учетом спектральной зависимости сечения фотоионизации для валентных электронных оболочек с разной угловой симметрией фотоэлектронные спектры валентной зоны воспроизводят плотность заполненных электронных состояний.

В РФЭС используется рентгеновское излучение с энергиями квантов 50 эВ – 10 кэВ (соответствующие длины волн 250 – 1 Å), что позволяет зондировать глубоколежащие остовные уровни. Они проявляются в фотоэлектронных спектрах в виде узких пиков, положение которых определяется энергией связи электронов, что является непосредственной характеристикой атома элемента в соединении.

Используя РФЭС с высоким разрешением, можно изучать структуру фотоэлектронных спектров остовных уровней. В частности, точные измерения энергетического положения пика позволяют сделать выводы о химическом состоянии атома в соединении, так как положение пика меняется в зависимости от типа атомов окружения и характера химического связывания. Такие смещения называются химическими сдвигами (химсдвигами), которые обусловлены в первую очередь перераспределением электронной плотности валентных электронов при участии атома в химической связи, что непосредственно сказывается на энергии связи остовных уровней. Зачастую химсдвиги малы (несколько десятых эВ) и соответствующие компоненты фотоэлектронного спектра имеют настолько близкие значения энергий связи, что их не удастся разрешить в виде отдельных пиков. В таком случае приходится прибегать к разложению (аппроксимации, fitting) фотоэлектронной линии несколькими линиями. Форма остовой линии представляет собой свертку лоренцевой формы линии, обусловленной конечным временем жизни возбужденного состояния, и гауссовой формы, которая определяется инструментальным разрешением. Также введением различных параметров может быть учтена асимметрия линии. В данной работе при разложении фотоэлектронных спектров, однако, использовалась симметричная форма линии, полученная простым произведением гауссовой и лоренцевой форм с их различными относительными вкладами.

Вне зависимости от того, какая энергия фотонов используется для получения фотоэлектронных спектров, в основе обоих методов лежат одни и те же физические процессы. Обычно процесс фотоэмиссии рассматривается в рамках трехступенчатой модели.

На первом этапе электрон поглощает энергию, передаваемую ему фотоном, и переходит в возбужденное состояние выше уровня Ферми. Вероятность перехода между начальным и конечным состоянием определяется золотым правилом Ферми подобно тому, как это было описано в разделе 2.1.3. Учитывая дипольное приближение $\exp^{ik \cdot r} \approx 1$, можно

вывести правила отбора для орбитального и спинового квантовых чисел при фотоэлектронных переходах: $\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0$.

На втором этапе возбужденный электрон движется к поверхности твердого тела. В зависимости от его кинетической энергии ему приписывается средняя длина свободного пробега, после прохождения которой электрон испытывает акт неупругого электрон-электронного или электрон-фононного рассеяния и частично или полностью теряет свою энергию. В результате в соответствующем спектре имеется вклад вторичных электронов, которые потеряли часть своей энергии в процессе рассеяния. Оказывается, что средняя длина свободного пробега может быть описана универсальной функцией кинетической энергии, которая не сильно зависит от материала исследуемого образца. На рис. 5 показана универсальная кривая зависимости глубины выхода электронов (определяемая их средней длиной свободного пробега) от кинетической энергии [47]. Можно видеть, что минимум зависимости приходится на диапазон энергий 50-100 эВ и имеет значение около 5 Å. Это показывает, что фотоэлектронная спектроскопия является чрезвычайно поверхностно чувствительным методом исследования электронной структуры.

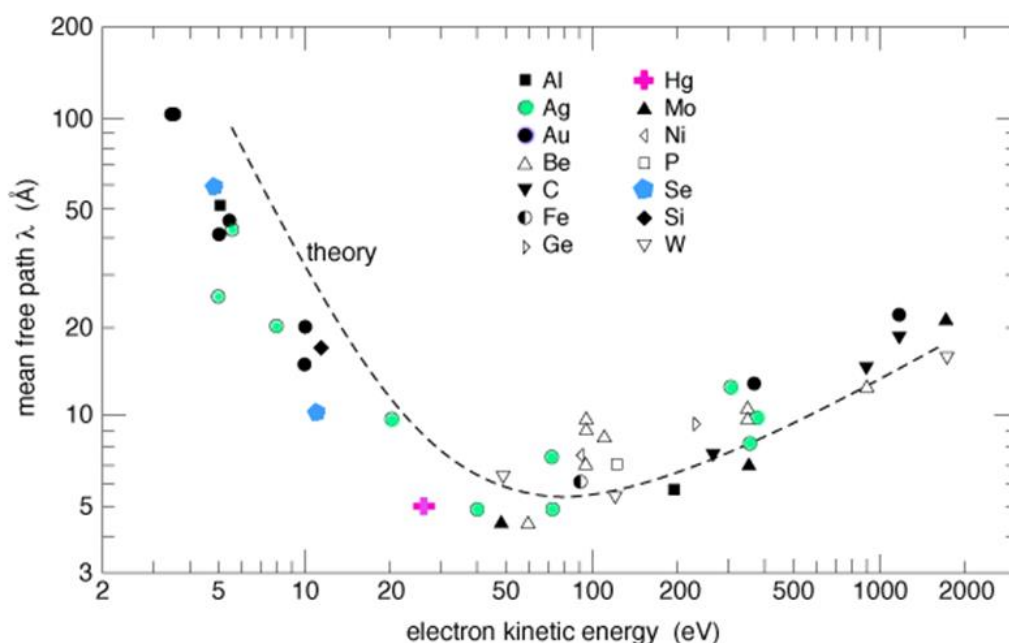


Рисунок 5. Средняя длина свободного пробега электронов в зависимости от кинетической энергии. Знаками показаны экспериментальные результаты для различных материалов. Теоретическая кривая изображена пунктирной линией [47].

Третий этап фотоэмиссии – преодоление электроном потенциального барьера на границе раздела твердое тело – вакуум. При переходе через границу параллельная поверхности составляющая волнового вектора не изменяется, а перпендикулярная

уменьшается на величину, определяемую работой выхода материала. Таким образом, при выходе из кристалла происходит преломление фотоэлектронной волны.

2.3. Фотоэмиссионная спектроскопия с резонансным возбуждением

Методом фотоэлектронной спектроскопии, позволяющим получать информацию о процессах распада и времени жизни основных возбуждений, пространственной локализации свободных электронных состояний и выделять парциальный вклад в структуру валентной зоны состояний, локализованных на том или ином атоме, является фотоэмиссионная спектроскопия с резонансным возбуждением [48,49]. Метод основан на использовании излучения с энергиями квантов вблизи энергии абсорбционного резонанса рентгеновского спектра поглощения.

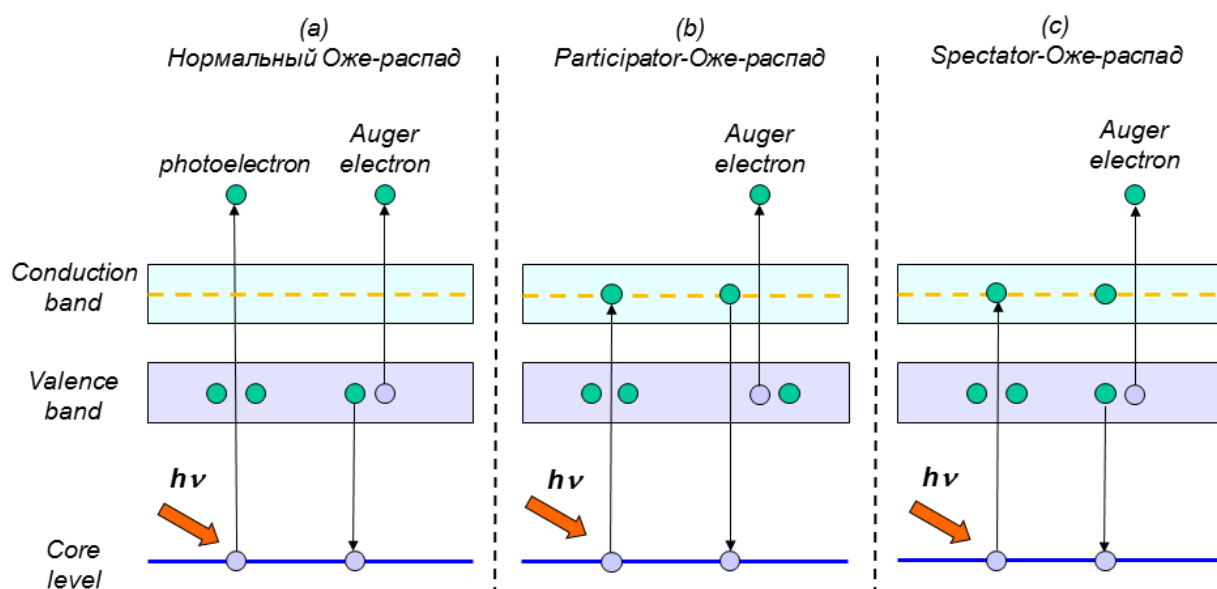


Рисунок 6. Схематическая диаграмма, показывающая основные процессы Оже-распада основных возбуждений.

В случае обычного нерезонансного возбуждения квантами, существенно превышающими энергию порога ионизации основной электронной оболочки, фотоэлектрон покидает твердое тело, не участвуя в дальнейшем процессе распада образующегося рентгеновского возбужденного состояния атома. При этом вакансия в атоме может быть заполнена за счет безрадиационного процесса Оже-распада: один из электронов из внешних оболочек атома переходит на основную вакансию, а выделяющаяся при этом энергия передается одному из валентных электронов, который покидает атом, остающийся в

двукратно ионизованном состоянии. Такой процесс распада рентгеновского возбужденного состояния атома с остовой вакансией называется нормальным Оже-распадом (Рис.6а).

При резонансном рентгеновском возбуждении электрон переходит в дискретное долгоживущее состояние и может участвовать в дальнейшем процессе распада вакансии. Выделяют два возможных типа резонансных Оже-процессов: *participator*- и *spectator*-Оже-распад (Рис. 6b и 6c). В случае *participator*-Оже-распада возбужденный электрон сам участвует в Оже-процессе либо как электрон, заполняющий вакансию, либо как электрон, которому передается энергия в результате Оже-распада. Для этого процесса конечное состояние с одиночной вакансией в валентной зоне аналогично состоянию, образуемому при прямой фотоэмиссии из валентной зоны. При этом в спектре валентной фотоэмиссии резонансно усиливается сигнал, соответствующий занятому состоянию той же симметрии, на которое первоначально был возбужден остовой электрон. Это следствие того, что Костер-Крониговский Оже-распад возбужденного состояния, при котором два участвующих в распаде электрона (Оже- и заполняющий вакансию) принадлежат одной и той же оболочке, наиболее вероятен. Например, в случае резонансных $2p \rightarrow 3d$ возбуждений $3d$ -атома в результате *participator*-распада в спектре валентной фотоэмиссии значительное усиление испытывает фотоэлектронный сигнал, связанный с занятыми электронными $3d$ -состояниями того же атома.

В случае *spectator*-Оже-распада (Рис. 6c) электрон остается в возбужденном состоянии, таким образом как бы наблюдая за последующим процессом Оже-распада. Этот процесс приводит, как и в случае нормального-Оже-распада, к образованию двух вакансий в валентной зоне. *Spectator*-электрон при этом экранирует электроны, участвующие в процессе распада, приводя к сдвигу в спектре валентной фотоэмиссии соответствующих полос в сторону больших кинетических энергий по сравнению с положениями полос, связанных с нормальным-Оже-распадом.

Заметим, что нормальный Оже-распад возбужденного состояния может происходить и при резонансном возбуждении спектра, если возбужденный электрон успевает уйти от родительского атома до Оже-распада. Вероятность такого процесса, очевидно, определяется соотношением между временем жизни рентгеновского возбужденного состояния с вакансией и временем нахождения возбужденного электрона вблизи родительского атома.

2.4. Оборудование Российско-Германского канала вывода и монохроматизации СИ электронного накопителя BESSY II и канала D1011 вывода и монохроматизации СИ электронного накопителя MAX II

Все измерения были проведены с использованием оборудования Российского-Германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) электронного накопителя БЭССИ II (*BESSY II, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung, Berlin, Germany*) [50,51] и канала D1011 вывода и монохроматизации СИ электронного накопителя МАКС II (*MAX II, Lund, Sweden*) [52].

В накопителе BESSY II электроны с энергией 1.7 ГэВ циркулируют с околосветовой скоростью по орбите диаметром 240 метров, генерируя СИ на криволинейных участках орбиты. С помощью системы фокусирующих зеркал пучок света доставляется в экспериментальную камеру Российско-Германского канала вывода и монохроматизации СИ. Диапазон доступных для конечного пользования энергий составляет 70 – 1500 эВ, что позволяет изучать основные уровни легких элементов, а также *2p*-уровни *3d*-переходных металлов.

Оптический дизайн канала основан на схеме монохроматора типа Петерсена с плоской дифракционной решеткой (Рис. 7). Экспериментальная станция канала оснащена тремя камерами: первой препаационной камерой с относительно высоким базовым давлением ($\sim 10^{-8}$ мбар), аналитической камерой и верхней препаационной камерой, предназначенной для относительно «чистых» операций над исследуемым образцом в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-10}$ мбар). Первая препаационная камера оборудована ионной пушкой, портами для крепления оборудования, например ячейки для напыления, и кварцевыми микровесами, позволяющими оценивать количество напыленного материала. Устройство манипулятора образцов в аналитической камере позволяет передвижение по трем взаимно перпендикулярным осям, а также его вращение вокруг вертикальной оси, что позволяет записывать рентгеновские спектры поглощения под разными углами падения излучения на образец. Камера оборудована полусферическим электронным анализатором PNOIBOS 150 для регистрации фотоэлектронных спектров. С помощью анализатора можно регистрировать спектры как в режиме интегральной фотоэмиссии, так и с разрешением по углам вылета эмитируемых из образца фотоэлектронов, изменяя за счёт поворота манипулятора угол падения излучения на образец и угол отбора фотоэлектронной эмиссии. Спектры поглощения регистрируются посредством измерения тока утечки с образца, для чего исследуемый образец заземляется. Во всех камерах поддерживается сверхвысокий вакуум благодаря системе вакуумной откачки.

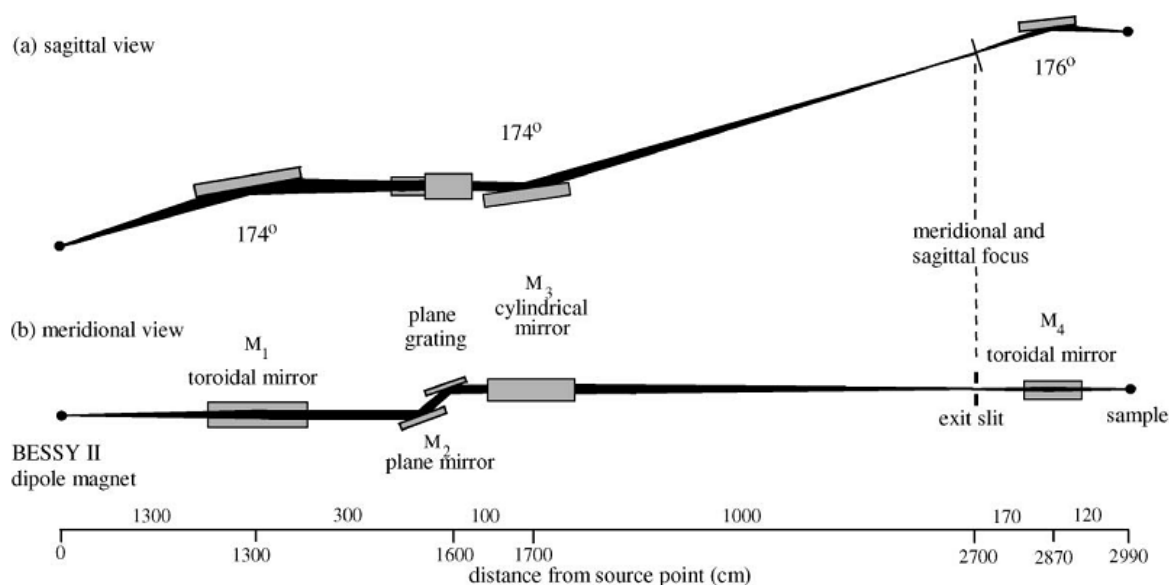


Рисунок 7. Оптическая схема Российско-Германского канала электронного накопителя BESSY II: (a) вид сверху, (b) вид сбоку.

В электронном накопителе MAX II СИ генерируется электронами с энергией 1.5 ГэВ. Диапазон доступных энергий канала D1011 аналогичен Российско-Германскому каналу BESSY II и составляет 40 – 1500 эВ. Оптическая схема канала, основанная на модифицированной схеме монохроматора Zeiss SX-700 с плоской дифракционной решеткой, показана на рис. 8. Канал оснащен двумя последовательно расположенными экспериментальными станциями: передней Exp.1 и задней Exp.2. Для проведения экспериментов, представленных в работе, использовалось оборудование передней станции Exp.1, состоящей из шлюза, камеры для подготовки образцов и аналитической камеры. Камера подготовки образцов оборудована ионной пушкой для чистки образцов и различными портами для монтажа дополнительного оборудования. Регистрация спектров фотоэмиссии производится в аналитической камере с помощью полусферического анализатора SES-200. Спектры поглощения могут быть получены как в режиме полного электронного выхода, так и парциального, поскольку система детектирования предусматривает возможность приложения задерживающего потенциала к сетке, расположенной перед микроканальной пластиной, регистрирующей покинувшие образец электроны.

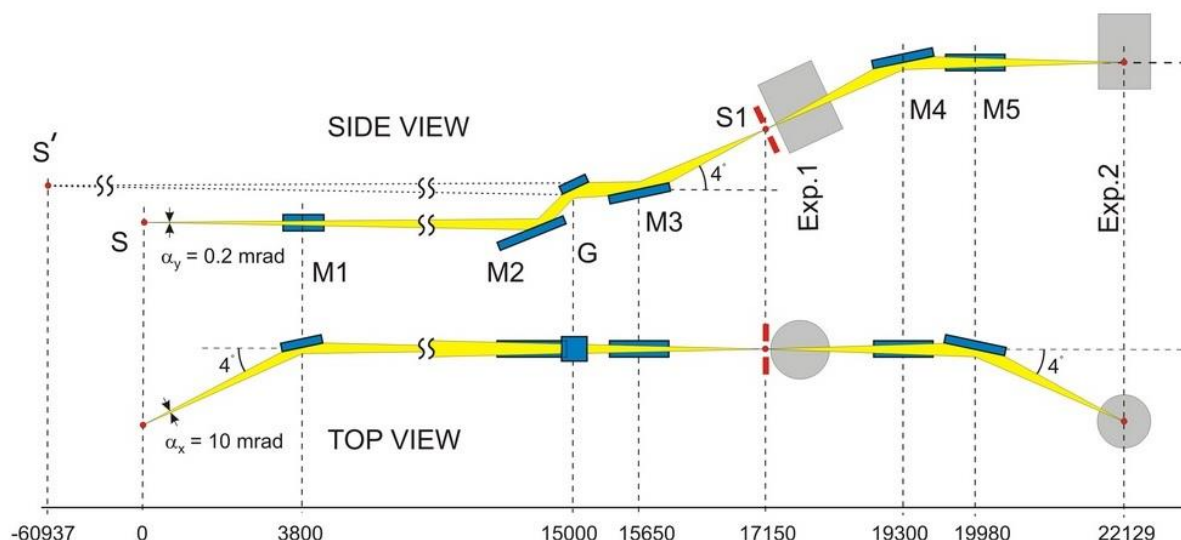


Рисунок 8. Оптическая схема канала D1011 электронного накопителя MAX II, вид сбоку и сверху.

2.5. Подготовка образцов, регистрация и обработка спектров

Порфирин никеля NiP и свободный порфин H₂P были синтезированы с помощью известных из литературы методик [53] д-ром Н. Сергеевой в Тринити-колледж (*Trinity College, Dublin, Ireland*). Образцы для измерений представляли собой поликристаллические слои NiP, приготовленные *in situ* путем термического испарения порошка порфирина из танталового тигля ячейки Кнудсена и последующего осаждения паров порфирина на чистую поверхность поликристаллической медной пластинки. Поверхность пластинки была предварительно обработана надфилем и протёрта этанолом, затем очищалась с помощью нескольких циклов ионной бомбардировки Ag⁺-ионами (U=1 кВ) и последующего прогрева до температуры ~ 1000 К, контролируемой термопарой. Температура тигля при напылении составляла около 600 К. Толщинаготавливаемых образцов контролировалась кварцевыми микровесами и составляла около 30 нм. Давление паров порфирина никеля в препаративной камере при напылении не превышало 5·10⁻⁸ мбар. Образец свободного порфина H₂P был приготовлен в схожих экспериментальных условиях.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных уровней и валентной зоны NiP были измерены с помощью полусферического электронного анализатора PNOIBOS 150 в режиме регистрации нормальной интегральной фотоэмиссии. Фотоэлектронные спектры остовных уровней (C1s, N1s и Ni2p) записывались с энергией возбуждающих квантов 400, 500 и 940 эВ, при этом полное энергетическое разрешение составляло 300, 350 и 700 мэВ соответственно. Спектры валентной фотоэмиссии были получены с несколькими энергиями

квантов в диапазоне 72 – 170 эВ и полным энергетическим разрешением около 200 мэВ. Полное разрешение при записи спектров валентной фотоэмиссии с резонансным возбуждением в области N1s- и Ni2p_{3/2}-краев поглощения составляло 450 и 750 мэВ соответственно. Спектры поглощения исследуемых порфиринов были получены методом полного электронного выхода (Total Electron Yield) внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца. Из литературы известно, что значение полного электронного выхода вблизи порогов ионизации пропорционально сечению поглощения [54]. Угол падения излучения на образец варьировался от 15° (скользящее падение) до 90° (нормальное падение). Энергетическое разрешение монохроматора при регистрации спектров в области Ni2p_{3/2}- (~ 850 эВ), N1s- (~ 400 эВ) и C1s- (~ 280 эВ) краев поглощения было 550, 180 и 110 мэВ соответственно.

Все спектры фотоэлектронной эмиссии и поглощения были нормированы на падающий поток фотонов, который измерялся путем регистрации тока утечки с золотой сетки, установленной на выходе канала вывода СИ. Энергия фотонов в области 70 – 500 эВ калибровалась с помощью фотоэлектронных Au4f_{7/2}-, C1s- и N1s-линий, измеренных с излучением, отраженным в первом и втором порядках дифракции от дифракционной решетки монохроматора. Калибровка Ni2p-спектров поглощения и фотоэмиссии ($h\nu \sim 830 - 850$ эВ) осуществлялась с помощью первого узкого пика в F1s-спектре поглощения твердофазного K₂TiF₆ (F1s→t_{2g}, 683.9 эВ [55]). Разложение (fitting) низкоэнергетической части спектров валентной фотоэмиссии и фотоэлектронного C1s-спектра выполнено с использованием программного обеспечения CasaXPS [56].

Все измерения проводились при комнатной температуре и давлении остаточных газов в аналитической камере не более $2 \cdot 10^{-10}$ мбар. В процессе измерений не наблюдалось заметных эффектов зарядки и разложения образцов, облучаемых интенсивным пучком монохроматизированного рентгеновского излучения.

3. Полученные экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Характеризация приготовленного образца NiP

Прежде чем переходить к исследованию электронной структуры порфирина никеля NiP охарактеризуем качество приготовленного образца. На рис. 9А представлен обзорный фотоэлектронный спектр, измеренный при энергии возбуждающих квантов $h\nu=1200$ эВ. Можно видеть, что в спектре присутствуют только линии, соответствующие внутренним электронным оболочкам, а также Оже-сигналы элементов, составляющих молекулярный комплекс NiP: никеля, азота и углерода. Кроме того, на спектре не наблюдается фотоэлектронных сигналов из медной подложки. Следовательно, исходный порошок NiP не содержал значительного количества чужеродных примесей, а толщина нанесенного слоя NiP (около 30 нм) была достаточной для того, чтобы погасить фотоэлектронный сигнал из нижележащей медной подложки.

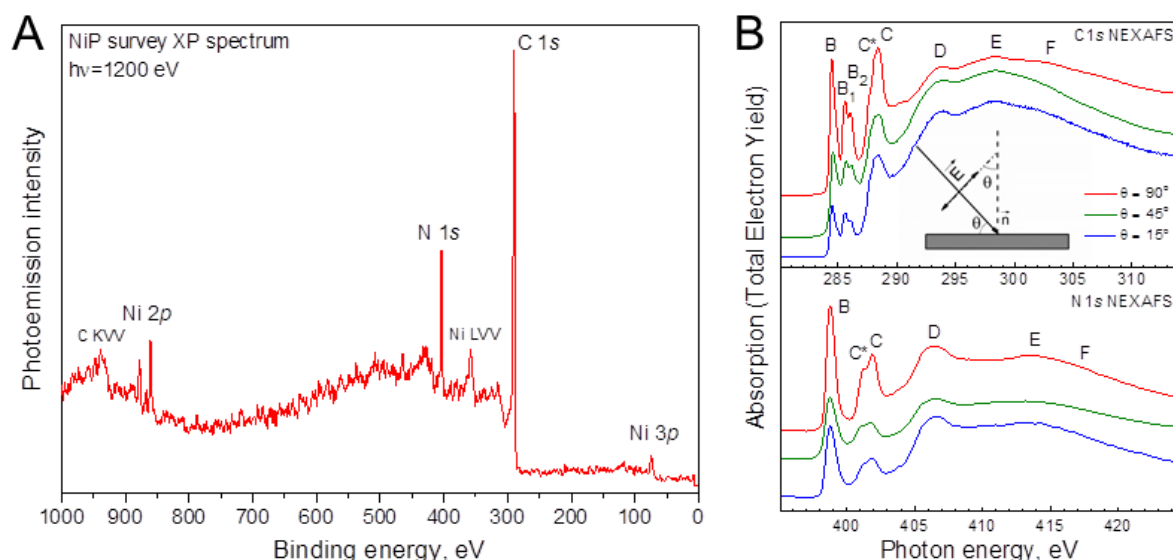


Рисунок 9. (А) Обзорный фотоэлектронный спектр слоя порфирина никеля NiP, измеренный при энергии возбуждающих квантов 1200 эВ. (В) Рентгеновские C1s-, и N1s-спектры поглощения с угловой зависимостью. Вставка на верхней панели показывает геометрию эксперимента; θ – угол между вектором поляризации \vec{E} падающего излучения и нормалью к поверхности образца \vec{n} . Спектры измерены при углах $\theta=15^\circ$, 45° и 90° .

Для характеристики кристаллической структуры и относительного расположения молекул в слое NiP рассмотрим рентгеновские C1s- и N1s-спектры поглощения, измеренные при различных углах падения излучения на образец (Рис. 9В). Все спектры нормированы на скачок непрерывного поглощения при энергиях 315 эВ (C1s-спектр) и 425 эВ (N1s-спектр),

что существенно выше соответствующих краев поглощения. Полосы поглощения в спектрах обусловлены дипольно-разрешенными переходами остовных ($C1s$ и $N1s$) электронов на свободные электронные состояния комплекса NiP. Основные полосы в спектрах обозначены с учетом их последующего обсуждения. Измеренные $C1s$ - и $N1s$ -спектры состоят из двух групп абсорбционных структур: низкоэнергетических узких пиков $B - C$ и широких полос поглощения $D - F$ при больших энергиях фотонов, которые обусловлены переходами остовных электронов на свободные МО π - и σ -симметрии с вкладами $C2p$ - и $N2p$ -АО. Поскольку π -связывание слабее σ -связывания, логично полагать, что низкоэнергетические пики соответствуют возбуждениям $C1s$ - и $N1s$ -электронов на свободные π -МО, в то время как полосы при высоких энергиях ответственны за переходы остовных $1s$ -электронов на незанятые σ -МО [41].

При рассмотрении ближней тонкой структуры $C1s$ - и $N1s$ -спектров поглощения очевидно, что интенсивности абсорбционных полос изменяются при переходе от одной геометрии эксперимента к другой. Когда падающее излучение перпендикулярно поверхности образца ($\theta=90^\circ$), интенсивности низкоэнергетических резонансов $B - C$ выше интенсивностей высокоэнергетических полос поглощения $D - F$. В случае скользящего падения излучения ($\theta=15^\circ$) интенсивности пиков $B - C$ существенно уменьшаются и становятся сравнимыми с интенсивностями полос $D - F$ ($N1s$ -спектр) или даже меньше ($C1s$ -спектр).

Рентгеновские $C1s$ - и $N1s$ -спектры образуются за счет переходов $1s$ -электронов на свободные МО с вкладами $N2p$ - и $C2p$ -состояний, которые ориентированы параллельно (σ -МО) или перпендикулярно (π -МО) относительно плоскости молекулы NiP. Их ориентация проявляется в угловой зависимости соответствующих спектров поглощения. Как было сказано в разделе 2.1.3, интенсивность дипольно-разрешенных переходов (в данном случае $1s \rightarrow 2p$ переход) максимальна, если вектор поляризации \vec{E} падающего излучения параллелен дипольному моменту перехода, и минимальна при их взаимной перпендикулярной ориентации. Таким образом, если плоские молекулы в слое NiP располагаются параллельно плоскости подложки, то при использовании линейно поляризованного излучения интенсивности переходов на σ -МО ожидаются максимальными при нормальном падении излучения на образец (вектор \vec{E} параллелен плоскости подложки), а интенсивности переходов на π -МО при этом должны быть минимальны и близки к нулю. С уменьшением угла скользящего падения излучения на образец интенсивности переходов на σ -МО должны уменьшаться, а переходов на π -МО, напротив, увеличиваться. Учитывая это, из наблюдаемой угловой зависимости спектров поглощения можно сделать вывод, что использованные в

работе слои порфирина никеля NiP на поликристаллической медной подложке имеют упорядоченную структуру, в которой молекулы NiP располагаются наклонно относительно подложки. Это прямо следует из того факта, что интенсивности π - и σ -резонансов не обращаются в ноль ни при нормальном, ни при скользящем падении излучения соответственно. Отметим, что этот вывод согласуется с данными предыдущих исследований ориентации молекул порфиринов $3d$ -металлов в толстых (несколько нм) слоях или молекулярных кристаллах порфиринов [57, 58].

3.2. Особенности спектра занятых электронных состояний по фотоэлектронным спектрам валентной фотоэмиссии и остовных уровней

Исследование электронной структуры порфирина никеля NiP начнем с рассмотрения спектров валентной фотоэмиссии, характеризующих занятые электронные состояния валентной зоны. Соответствующие спектры, измеренные с энергией возбуждающих квантов в диапазоне 72 – 170 эВ и нормированные на интенсивность падающего излучения, представлены на рис. 10 в шкале энергий связи относительно уровня Ферми. Для каждого спектра интенсивность фотоэлектронного сигнала в области отрицательных энергий связи практически равняется нулю.

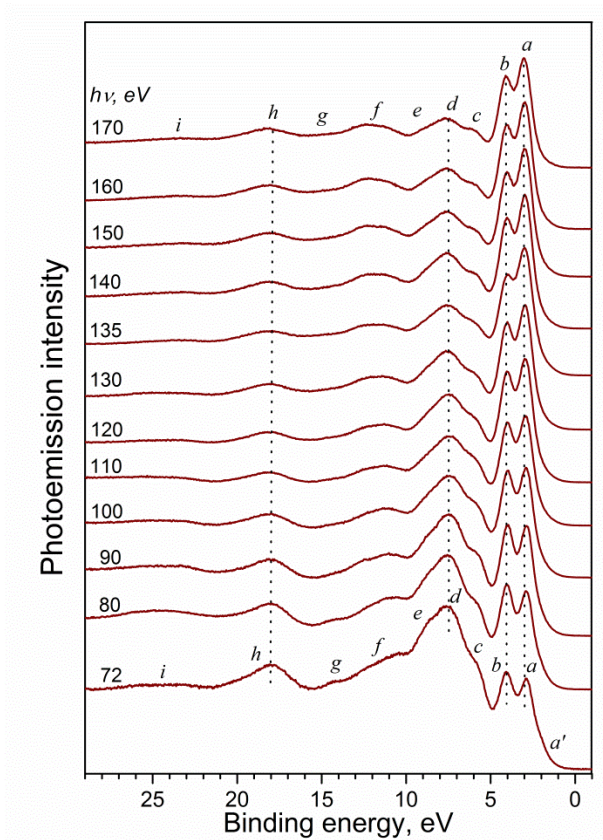


Рисунок 10. Спектры валентной фотоэмиссии порфирина никеля NiP, измеренные при разных энергиях $h\nu$ возбуждающих квантов в диапазоне от 72 до 170 эВ.

Все спектры состоят из двух узких линий a и b с энергиями связи 2.9 и 4.1 эВ соответственно и более широких полос $c - i$ при бóльших энергиях. Кроме того, в спектрах, полученных с энергиями $h\nu$ возбуждающих квантов 72 – 110 эВ, для линии a наблюдается заметное низкоэнергетическое плечо a' , которое при повышении энергии квантов выражено менее отчетливо. Стоит отметить, что все полосы сохраняют свои энергетические позиции при изменении энергии квантов и, следовательно, обусловлены фотоэлектронной эмиссией из валентных МО исследуемого комплекса.

Анализируя представленные спектры, можно заметить, что при возрастании энергии возбуждающих квантов интенсивности полос $c - i$ монотонно уменьшаются в несколько раз, примерно сохраняя свои относительные величины. При этом линии a и b значительно увеличиваются: их интенсивности возрастают примерно в четыре раза относительно полосы d при изменении энергии квантов от 72 до 170 эВ. Кроме того, относительные интенсивности линий a и b переигрываются.

Обособленный характер полос a и b позволяет выполнить разложение спектров валентной ФЭ вблизи уровня Ферми (0 – 8 эВ) с помощью четырех линий a' , a , b' и b . Необходимость включения в процедуру разложения четвертого компонента b' , не наблюдаемого в явном виде в спектрах, будет понятна при последующем анализе структуры полученных спектров. Результаты разложения для трех спектров, измеренных с энергиями квантов 72, 100 и 170 эВ, показаны на рис. 11. Как можно видеть, линии a' и b' и линии a и b попарно демонстрируют одинаковое поведение и сохраняют свои относительные интенсивности в спектрах. Также хорошо заметно, что интенсивность линии a' относительно линии a монотонно убывает от 0.21 до 0.05, а соответствующая интенсивность линии b' от 0.46 до 0.11 при увеличении энергии квантов от 72 до 170 эВ. Таким образом, линии a' и b' при увеличении $h\nu$ ведут себя одинаково и также подобно высокоэнергетическим полосам $c - i$ (Рис. 10). Эта наблюдение свидетельствует о близком атомно-орбитальном составе занятых валентных МО, ответственных за полосы a' , b' и $c - i$, а также указывает на значительные различия между этими орбиталями и МО, связанными с линиями a и b .

Изменения интенсивностей обсуждаемых фотоэмиссионных полос, наблюдаемые с ростом $h\nu$, отражают изменения сечений фотоионизации верхних занятых МО комплекса порфирина никеля NiP. Эти сечения фотоионизации, в свою очередь, определяются соответствующими сечениями для валентных электронных оболочек атомов, составляющих молекулу NiP, то есть парциальными Ni3*d*-, N2*p*- и C2*p*-сечениями фотоионизации. Для того чтобы оценить изменения соответствующих сечений, можно обратиться к спектральным зависимостям сечений фотоионизации, рассчитанным для различных электронных оболочек атомов в широком диапазоне энергий фотонов [59]. Согласно цитируемой работе, при

$h\nu \sim 70$ эВ сечения фотоионизации для $N2p$ - и $C2p$ -оболочек составляют около 1.3 и 0.5 Мб соответственно, тогда как для $Ni3d$ -электронной оболочки сечение равно примерно 8.5 Мб. При увеличении энергии квантов до 170 эВ все сечения монотонно убывают до 0.1 Мб ($N2p$), 0.04 Мб ($C2p$) и 3 Мб ($Ni3d$). То есть при возрастании энергии квантов от 70 до 170 эВ сечение фотоионизации $Ni3d$ -оболочки убывает примерно в три раза, а сечения $N2p$ - и $C2p$ -электронных оболочек – примерно в тринадцать раз, т.е. более чем в четыре раза быстрее $3d$ -сечения фотоионизации атома никеля.

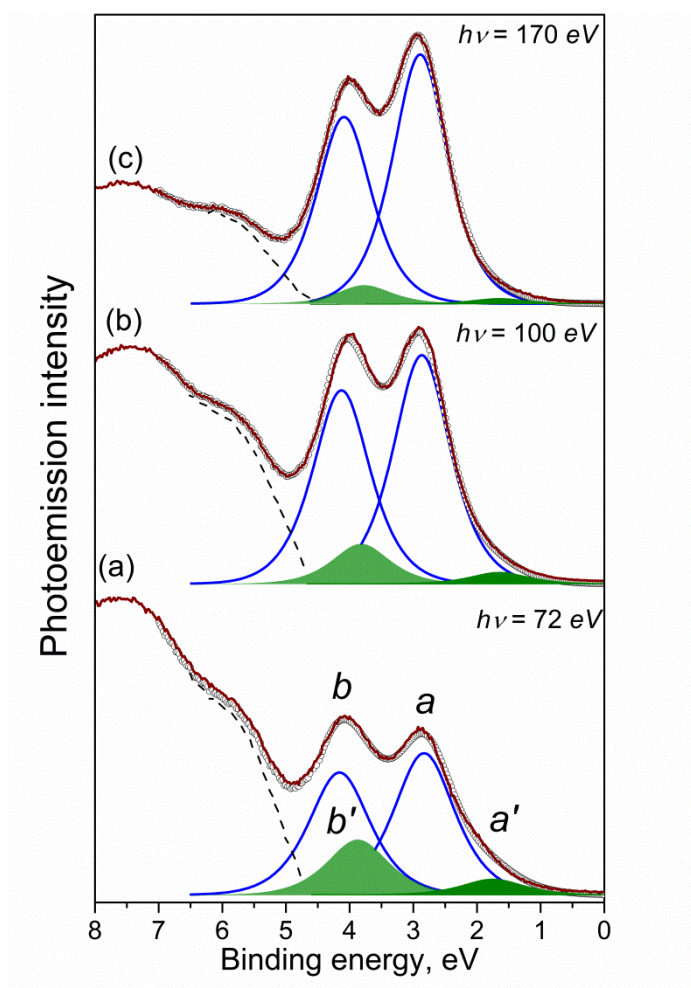


Рисунок 11. Аппроксимация спектра валентной фотоэмиссии порфирина никеля NiP в области энергий связи 0 – 8 эВ с помощью линий a' , a , b' и b для спектров, полученных при энергиях квантов 72 (a), 100 (b) и 170 (c) эВ. Экспериментальная кривая показана сплошной темно-красной линией. Линии a и b в разложении изображены синим цветом, контуры линий a' и b' закрашены зеленым цветом. Штриховой линией показан вклад близлежащих ФЭ полос c и d в анализируемую область спектра. Итоговый результат аппроксимации показан светлыми кружками.

Эти различия в скорости убывания сечений фотоионизации валентных электронных оболочек атома никеля и атомов углерода и азота коррелируют с изменениями

относительных интенсивностей линий a и b в сравнении с полосами a' , b' , $c-i$ в экспериментальных спектрах. Этот факт позволяет предположить, что линии a и b связаны с теми МО NiP, которые сформированы в основном из Ni3d-орбиталей, а полосы a' , b' , $c-i$ ассоциируются с МО порфинового макроцикла, состоящими из валентных орбиталей атомов азота и углерода. Отметим, что наблюдаемая меньшая энергетическая ширина линий a и b в сравнении с полосами $c-i$ согласуется с высказанным соображением о связи этих линий с занятыми 3d-состояниями атома никеля, поскольку 3d-электроны сильно локализованы внутри атома никеля в результате коллапса электронной оболочки [60] и, как следствие, их состояния не могут сильно различаться по энергии. Также стоит заметить, что высокоэнергетические полосы h и i с энергиями связи 18 и 24.5 эВ, вероятно, связаны с МО, образованными из C2s- и N2s-АО, рассчитанные энергии связи которых составляют 17.5 и 23.1 эВ соответственно [59].

Как уже было сказано в разделе 1.2.1, атом никеля в комплексе NiP выступает как двухвалентный атом Ni(II), имеющий электронную конфигурацию Ni^{2+} иона $[Ar]3d^8$. В поле квазимолекулы MN_4 , имеющей симметрию плоского квадрата (группа D_{4h} точечной симметрии), пять изначально вырожденных Ni3d-АО расщепляются на $e_g(3d_{xz,yz})$, $a_{1g}(3d_{z^2})$, $b_{2g}(3d_{xy})$ и $b_{1g}(3d_{x^2-y^2})$ компоненты. При этом три нижних состояния заполнены электронами (e_g^4 , a_{1g}^2 и b_{2g}^2), а энергетически наивысшее состояние b_{1g} остается свободным.

Учитывая предположение о связи линий a и b с занятыми МО, образованными в основном из Ni3d-АО, логично считать ответственными за эти линии в спектре валентной фотоэмиссии три занятые МО e_g , a_{1g} и b_{2g} . Интенсивности линий a и b не сильно отличаются друг от друга, и потому можно предположить, что эти линии связаны с МО, имеющими близкие по величине вклады Ni3d-состояний. Таким образом, можно полагать, что линия a связана с двумя однократно вырожденными состояниями a_{1g} и b_{2g} , а линия b – с одним двукратно вырожденным состоянием e_g .

Сравним полученные экспериментальные результаты с результатами расчетов, выполненных для комплекса NiP в рамках теории функционала плотности (DFT) [61]. Прежде стоит заметить, что порядок следования верхних занятых МО в порфирине никеля NiP с вкладами Ni3d-АО не совпадает в рамках теории кристаллического поля (e_g , a_{1g} и b_{2g}) и DFT расчетах (b_{2g} , e_g и a_{1g}).

Согласно цитируемому расчету, верхними занятыми МО в NiP являются высшая занятая МО (ВЗМО) a_{1u} и ВЗМО-1 a_{2u} , имеющие почти одинаковые энергии связи ($\Delta E=0.01$ эВ). Эти МО локализованы на пиррольных кольцах порфинового макроцикла и составлены из 2p-АО пиррольных атомов углерода (C_α и C_β) для ВЗМО и 2p-АО атома азота и

мостикового атома углерода C_β для ВЗМО-1. Очевидно, этим МО соответствует полоса a' в экспериментальном спектре (Рис. 11).

Далее, согласно расчету, при бóльших энергиях связи находятся две близко расположенные ($\Delta E=0.01$ эВ) a_{1g} - и e_g -МО, которые имеют доминирующие вклады $Ni3d_{z^2}$ - и $Ni3d_{xz,yz}$ -орбиталей. Этим МО логично сопоставить линию a в спектре валентной фотоэмиссии. Более глубоко лежат две МО b_{2u} - и a_{2u} -симметрии, локализованные на пиррольных кольцах и состоящие из $2p$ -АО соответствующих атомов азота и углерода C_β . Очевидно, за эти МО ответственна линия b' экспериментального спектра. Наконец, далее в рассчитанном спектре занятых электронных состояний располагаются еще две МО b_{2g} - и e_g -симметрии с $Ni3d$ -вкладами, имеющие близкие энергии связи ($\Delta E=0.12$ эВ). Первая b_{2g} -МО является почти чистой $Ni3d_{xy}$ -орбиталью, а вторая e_g -МО в близких пропорциях содержит вклады $Ni3d_{xz,yz}$ -, $N2p$ - и $C_\beta 2p$ -орбиталей. Это позволяет утверждать, что линия b в основном характеризуется МО с доминирующим вкладом $Ni3d_{xy}$ -АО (b_{2g} -МО). Кроме вышеупомянутых МО цитируемый расчет также указывает на наличие в спектре двух МО e_u - и b_{2g} -симметрии, локализованных на порфиновом лиганде и имеющих энергии связи немного больше, чем МО, ответственные за состояние b . Вероятно, сигналы, соответствующие эмиссии электронов с этих МО, дают вклад в интенсивность близлежащей линии c спектра валентной фотоэмиссии (Рис. 10).

Результаты сравнения данных расчета с полученными экспериментальными данными позволяют говорить только об их качественном согласии. Действительно, высшее занятое состояние характеризуется МО, локализованными на порфиновом макроцикле, ниже по энергии располагается состояние с $Ni3d$ -вкладами, затем с вкладами атомов порфинового лиганда, после снова с $3d$ -вкладами атома никеля, и далее вновь идут состояния порфинового лиганда. Однако заметим, что в рамках данного расчета линии a и b связаны с другими компонентами $3d$ -АО атома никеля, нежели предполагалось на основе анализа экспериментальных спектров. Количественно же сравниваемые данные согласуются не очень хорошо. Во-первых, экспериментальный спектр валентных состояний имеет энергетическую ширину около 12 эВ (полосы $a' - g$, Рис. 10), тогда как рассчитанный – всего 4.3 эВ. Во-вторых, энергетические расстояния между валентными состояниями несколько отличаются в экспериментальном и рассчитанном спектрах. Так, расстояние между линиями a' и a в экспериментальном спектре составляет 1.1 эВ, а теоретическое расстояние между соответствующими МО всего 0.3 эВ. Вместе с тем, энергетические расстояния между линиями a и b' , b' и b в экспериментальном спектре (1.04 и 0.28 эВ соответственно) и рассчитанном спектре (0.95 и 0.35 эВ) примерно совпадают. Необходимо также отметить,

что теоретическое расщепление между двумя МО ($a_{1g}+e_g$ и b_{2g}) с Ni3d-вкладами составляет примерно 1.3 эВ, что в точности совпадает с экспериментальным энергетическим расстоянием между линиями a и b .

Наконец, сравним относительные интенсивности линий a и b с соответствующими значениями, ожидаемыми из расчета. Согласно последнему линия a определяется Ni3d-вкладами в МО a_{1g} - и e_g -симметрии (0.97 и 0.71 соответственно), а линия b – соответствующими вкладами в b_{2g} - и e_g -МО (0.93 и 0.23 соответственно). Учитывая эти величины, а также двукратное вырождение МО e_g -симметрии, из расчета ожидаем соотношение 1.72 : 1 для интенсивностей линий a и b . Соответствующее соотношение из экспериментальных спектров равно 1.25 : 1, что вновь говорит о не очень хорошем количественном согласии между экспериментом и цитируемым расчетом.

Рассмотрим теперь кратко рентгеновские фотоэлектронные спектры основных Ni2p-, N1s- и C1s-уровней, представленные на рис. 12 в шкале энергий связи, измеренных относительно уровня Ферми. Эти спектры содержат информацию о химическом состоянии атомов NiP и необходимы для рассмотрения спектров поглощения и валентной фотоэмиссии на единой энергетической шкале.

Ni2p-спектр состоит из двух компонент спин-дублета Ni2p_{1/2} и Ni2p_{3/2}, имеющих энергии связи 873.0 и 855.7 эВ соответственно, что существенно больше энергий связи 2p_{1/2}- и 2p_{3/2}-электронов в металлическом никеле (870.0 и 852.7 эВ соответственно [62]). Это свидетельствует о значительном переносе части электронной плотности с атома никеля на порфиновый макроцикл. Также в Ni2p_{3/2}-спектре при энергии связи 863.5 эВ отчетливо наблюдается сателлит sh , указывающий на заметную роль многоэлектронных эффектов в процессе фотоионизации этой электронной оболочки [63]. N1s-спектр характеризуется одиночной линией простой формы с энергией связи 399.15 эВ, указывающей на одинаковое химическое состояние всех атомов азота в комплексе NiP. Слабый сателлит sh при энергии связи 402.3 эВ вызван *shake-off* процессами при фотоионизации внутренней N1s-оболочки [64].

В отличие от фотоэлектронных Ni2p- и N1s-спектров, C1s-спектр имеет более сложный асимметричный профиль. Его можно аппроксимировать тремя линиями, которые соответствуют атомам углерода NiP в трех различных химических состояниях: C_α, C_β и C_γ. Приблизительное отношение интенсивностей этих компонентов 2 : 2 : 1 соответствует количеству атомов углерода в различных химических состояниях. Различные энергии связи электронных 1s-уровней этих атомов – 285.65 эВ (C_α), 284.95 эВ (C_β) и 284.38 эВ (C_γ) – отражают их зарядовое состояние в порфирине никеля NiP, а заметные различия в величинах

(несколько десятых эВ) характеризуют направление электронного переноса от атомов углерода к более электроотрицательному атому азота.

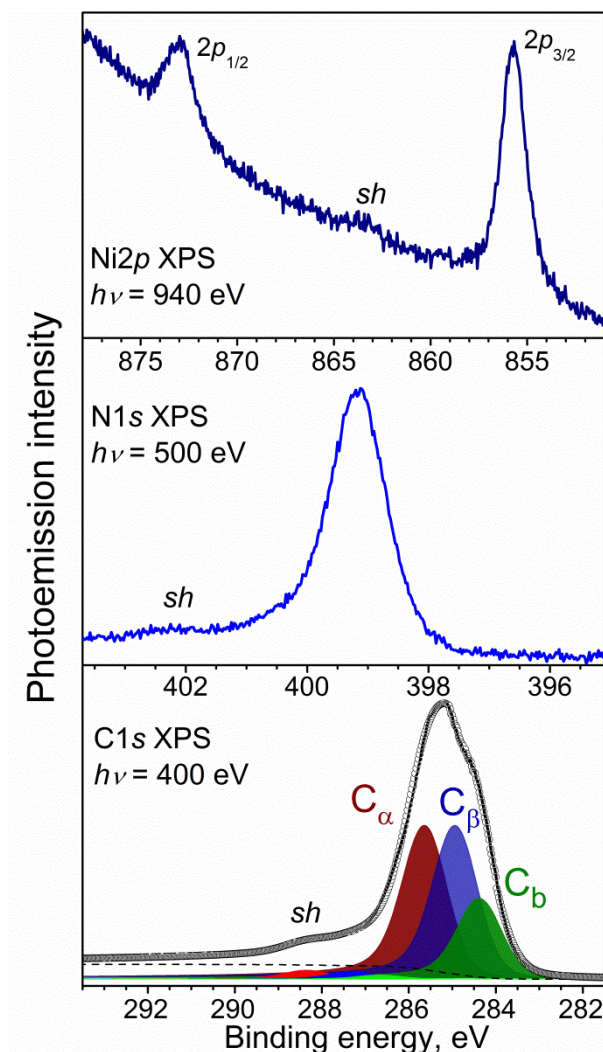


Рисунок 12. Ni2p-, N1s- и C1s-фотоэлектронные спектры порфирина никеля NiP. Разложение C1s-спектра: экспериментальная кривая показана черной линией; контуры фотоэлектронных линий, соответствующих атомам углерода в разных химических состояниях (C_b , C_β , C_α), закрашены разным цветом; штриховой линией изображен фон; итоговый результат разложения показан светлыми кружками.

3.3. Характеризация незанятых электронных состояний NiP: анализ рентгеновских Ni2p_{3/2}-, N1s- и C1s-спектров поглощения

Изучение спектра и свойств незанятых электронных состояний порфирина никеля NiP было выполнено на основе измерений его рентгеновских спектров поглощения, которые формируются за счет дипольно-разрешенных переходов остовных электронов на незанятые электронные состояния комплекса. Для удобства изложения сравним сначала N1s- и C1s-

спектры поглощения порфирина никеля NiP с соответствующими спектрами свободного порфина H₂P. Отличие молекул состоит в том, что в свободном порфине H₂P комплексообразующий атом никеля замещен двумя атомами водорода, которые химически связаны с двумя пиррольными атомами азота (Рис. 13, вставка). Сравнивая соответствующие спектры, приведенные на рис. 13, их абсорбционные структуры можно разделить на две области: в первой (низкоэнергетической) пики *B – C* в N1s-спектрах и *B – B₂* в C1s-спектрах NiP и H₂P заметно отличаются друг от друга, тогда как во второй (высокоэнергетической) области как полосы *D – F* N1s-спектров и *C* – F* C1s-спектров почти совпадают в сравниваемых спектрах.

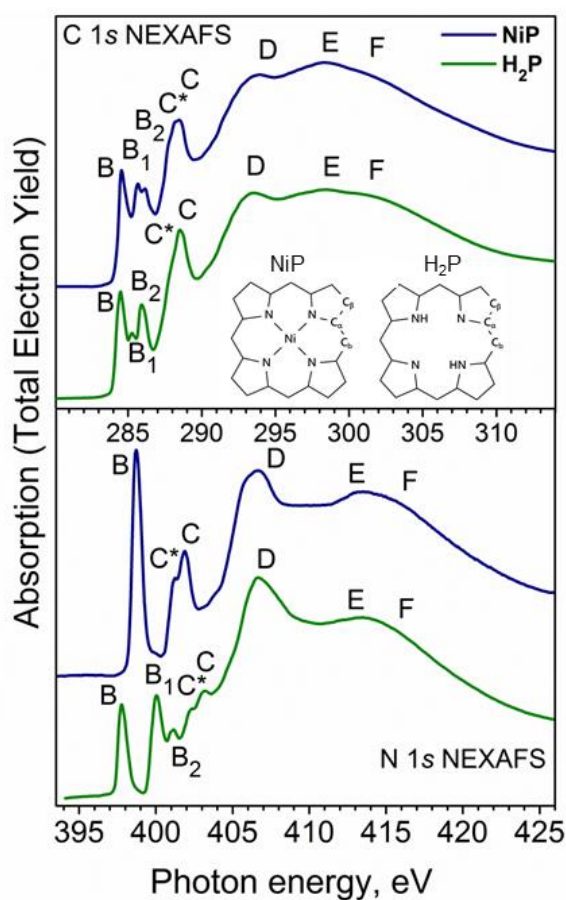


Рисунок 13. Рентгеновские C1s- и N1s-спектры поглощения порфирина никеля NiP в сравнении со спектрами свободного порфина H₂P. На вставке схематически изображены соответствующие молекулы.

Тонкую структуру рентгеновских спектров поглощения молекулярных комплексов можно рассматривать с точки зрения многократного рассеяния фотоэлектрона, вырванного из внутренней оболочки поглощающего атома, на атомах ближайшего окружения (см. 2.1.1). В рамках такого подхода к описанию очевидно, что отличия в низкоэнергетической части спектров поглощения NiP и H₂P отражают различия в их локальной электронной структуре, обусловленные заменой центральных атомов комплексов и, таким образом, изменением

характера их химического связывания с соседними атомами азота порфинового макроцикла в NiP в сравнении с H₂P. В свою очередь, подобие высокоэнергетических полос поглощения, которые связаны с процессами формирования состояний в пределах жесткого порфинового лиганда, указывает на то, что он слабо изменяется при переходе от NiP к H₂P. Таким образом, из сравнения очевидно, что информация об особенностях локальной электронной структуры комплекса, обусловленных химическим связыванием атома никеля с порфиновым лигандом, содержится в основном в низкоэнергетической области спектров поглощения.

Из проведенного выше сравнительного анализа спектров NiP и H₂P очевидно, что наиболее интересные и важные детали спектра незанятых электронных состояний порфирина никеля NiP могут быть получены из анализа ближней тонкой структуры его спектров поглощения. Рассмотрим низкоэнергетическую часть Ni2*p*_{3/2}-, N1*s*- и C1*s*-спектров поглощения NiP (Рис. 14) в рамках квазимолекулярного подхода, полагая, что локальная электронная структура комплекса определяется главным образом квазимолекулой NiN₄(C_α)₈, образованной из центрального атома никеля и атомов азота и углерода первой и второй координационных сфер его окружения и характеризующейся группой *D*_{4h} точечной симметрии. Энергетические шкалы представленных спектров совмещены с учетом разности энергий связи электронов на основных уровнях, полученных с помощью XPS: Δ*E*(Ni2*p*_{3/2} – N1*s*) = 456.6 эВ и Δ*E*(N1*s* – C_α1*s*) = 113.5 эВ. В случае углерода выбрана энергия связи именно 1*s*-электронов атомов углерода C_α, которые непосредственно взаимодействуют с атомами азота и входят в состав рассматриваемой квазимолекулы. При таком совмещении спектров поглощения их тонкая структура может рассматриваться как результат дипольно-разрешенных переходов основных электронов на общую систему свободных электронных состояний комплекса, которые могут быть описаны свободными МО соответствующей квазимолекулы, а энергетическое совпадение полос поглощения разных спектров указывает, таким образом, на смешанный состав соответствующей свободной МО [55].

Тонкая структура представленного Ni2*p*_{3/2}-спектра сформирована в основном за счет дипольных переходов основных 2*p*_{3/2}-электронов на свободные электронные состояния системы, которые описываются МО с участием Ni3*d*-состояний, поскольку разрешенные переходы 2*p*-электронов в 4*s*-состояния примерно в 20 раз менее интенсивные по сравнению с переходами в 3*d*-состояния [65]. C1*s*- и N1*s*-спектры поглощения формируются переходами основных 1*s*-электронов на свободные МО π- и σ-симметрии с вкладами C2*p*- и N2*p*-АО, причем низкоэнергетические пики *B* – *C* обоих спектров соответствуют переходам на свободные π-МО, в то время как высокоэнергетическая полоса *D* в обоих спектрах отвечает за переходы на σ-МО [41].

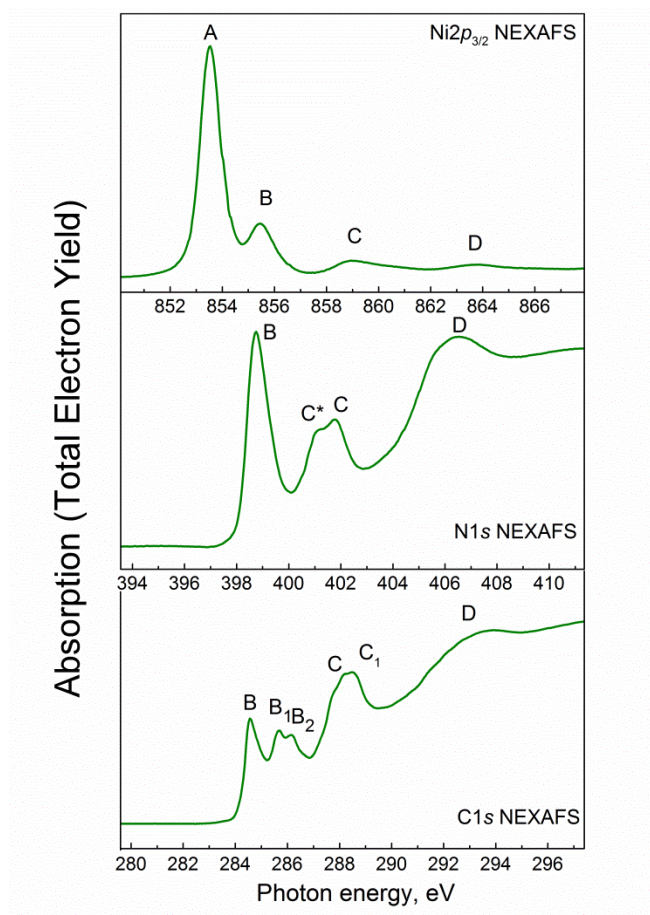


Рисунок 14. Рентгеновские $Ni2p_{3/2}$ -, $N1s$ - и $C1s$ -спектры поглощения порфирина никеля NiP. Энергетические шкалы совмещены с учетом разности энергий связи остовных электронов, измеренных с помощью XPS: $\Delta E(Ni2p_{3/2} - N1s) = 456.6$ эВ и $\Delta E(N1s - C_{1s}) = 113.5$ эВ.

При рассмотрении совмещенных спектров видно, что резонанс *A* в $2p_{3/2}$ -спектре поглощения никеля не имеет аналогов в $N1s$ - и $C1s$ -спектрах. Очевидно, этот пик соответствует переходам остовных электронов на низшую свободную σ -МО (НСМО) b_{1g} -симметрии, которая характеризуется существенным вкладом $Ni3d_{x^2-y^2}$ -АО. На данном этапе рассмотрения отсутствие аналогов данного пика в остальных спектрах свидетельствует о том, что низшее свободное состояние в NiP является практически атомным состоянием и может быть описано $Ni3d_{x^2-y^2}$ -АО. Однако более детальное обсуждение природы этого состояния будет проведено в следующем разделе.

Далее, следующий пик поглощения *B* четко наблюдается во всех сравниваемых спектрах NiP, и его энергетическое положение совпадает в пределах точности эксперимента (~ 0.1 эВ). Следовательно, следующее свободное состояние НСМО+1, соответствующее резонансу *B*, представляет собой МО с вкладами $Ni3d$ -, $N2p$ - и $C_{\alpha}2p$ -АО. Такой характер НСМО+1 подтверждается расчетами [61], согласно которым этим свободным состоянием

является e_g -МО π -типа с небольшим вкладом $Ni3d_{xz,yz}\pi$ -состояний и значительными вкладами $2p\pi$ -состояний атомов азота и углерода порфинового лиганда. Характеристики этого свободного состояния, рассчитанные в [61], качественно согласуются с наблюдаемыми экспериментальными результатами: пики B в спектрах поглощения азота и углерода по своим форме и положению соответствуют переходам $1s$ -электронов в свободные π -состояния молекулярного комплекса, а их большие интенсивности в сравнении с соответствующей полосой в $2p_{3/2}$ -спектре никеля указывают на то, что вклады $N2p$ - и $C2p$ -АО в $HCMO+1$ в несколько раз больше вклада $Ni3d$ -состояний [61].

Как было отмечено в разделе 3.2, $3d$ -электроны сильно локализованы в области атома никеля благодаря коллапсу их электронной оболочки, что отражается в малой ширине линий a и b в спектре валентной фотоэмиссии NiP (Рис. 10). Кроме того, заметная интенсивность полосы B в $Ni2p_{3/2}$ -спектре поглощения указывает на то, что в NiP имеет место также частичная делокализация $Ni3d$ -электронов. В работах [37,38] эта делокализация в порфиринах и фталоцианине никеля была объяснена сильным π -связыванием между атомом никеля и лигандом, которое осуществляется за счет ковалентного $Ni3d_{xz,yz} - N,C2p$ смешивания и сопровождается переносом части $Ni3d$ -электронной плотности с атома никеля на атомы лиганда (эффект обратного донирования [23]). Наличие π -связи между атомом никеля и лигандом в NiP подтверждается и DFT расчетами, однако рассчитанная величина переноса $Ni3d$ -электронной плотности, пропорциональная вкладу $Ni3d$ -АО в $HCMO+1$, невелика и составляет всего около 3% [61]. Это не позволяет объяснить большую интенсивность полосы B в $2p_{3/2}$ -спектре поглощения никеля, которая составляет почти одну четверть от интенсивности основного резонанса A , соответствующему переходу на $HCMO$ b_{1g} -симметрии с вкладом $Ni3d$ -состояний, равным 59%. Также расчет и эксперимент не согласуются при сравнении энергетического расстояния между $HCMO$ и $HCMO+1$, которое равно 2.1 эВ в эксперименте и всего 0.35 эВ в расчете [61].

Резонансы B_1 и B_2 наблюдаются только $C1s$ -спектре, что указывает на их связь со свободными МО порфинового лиганда, которые состоят только из $2p$ -АО углерода. Энергетическое расстояние между ними, равное 0.47 эВ, в пределах точности эксперимента совпадает с расстоянием 0.55 эВ между $C_{\beta}1s$ - и $C_{\gamma}1s$ -уровнями в NiP, полученным с помощью аппроксимации фотоэлектронного $C1s$ -спектра (Рис. 12). Это позволяет предположить, что пики B_1 и B_2 в спектре поглощения углерода связаны с переходами $1s$ -электронов атомов углерода C_{β} и C_{γ} , непосредственно не связанных с атомами никеля и азота, в свободные состояния порфинового макроцикла. Возможно, этому состоянию соответствует рассчитанная $HCMO+2$ b_{1u} -симметрии [61], которая в основном локализована на атомах углерода C_{β} и C_{γ} и не имеет вкладов от атомов азота и никеля.

Более высокоэнергетическим полосам *C* и *D* в $\text{Ni}2p_{3/2}$ -спектре в принципе можно сопоставить аналоги в $1s$ -спектрах азота и углерода, однако более точная идентификация этих полос затруднительна, и можно лишь предположить, что они связаны с переходами основных электронов на свободные МО, образованные с участием $\text{Ni}4s,4p$ - и $\text{N},\text{C}2p$ -орбиталей.

3.4. Рассмотрение спектров валентной фотоэмиссии и рентгеновского поглощения на единой энергетической шкале

Рассмотрим теперь полный спектр занятых и свободных состояний порфирина никеля NiP. Для этого на рис. 15 низкоэнергетическая часть спектров поглощения NiP представлена совместно со спектром валентной фотоэмиссии (VB PES, $h\nu = 100$ эВ) на единой шкале энергий связи, определенных относительно уровня Ферми ($E_{\text{Fermi}} = 0$ эВ). Спектры поглощения приведены к данной шкале с использованием рассмотренных выше энергий связи основных $\text{Ni}2p_{3/2}$ -, $\text{N}1s$ - и $\text{C}1s$ -электронов – 855.7, 399.15 и 285.65 эВ соответственно.

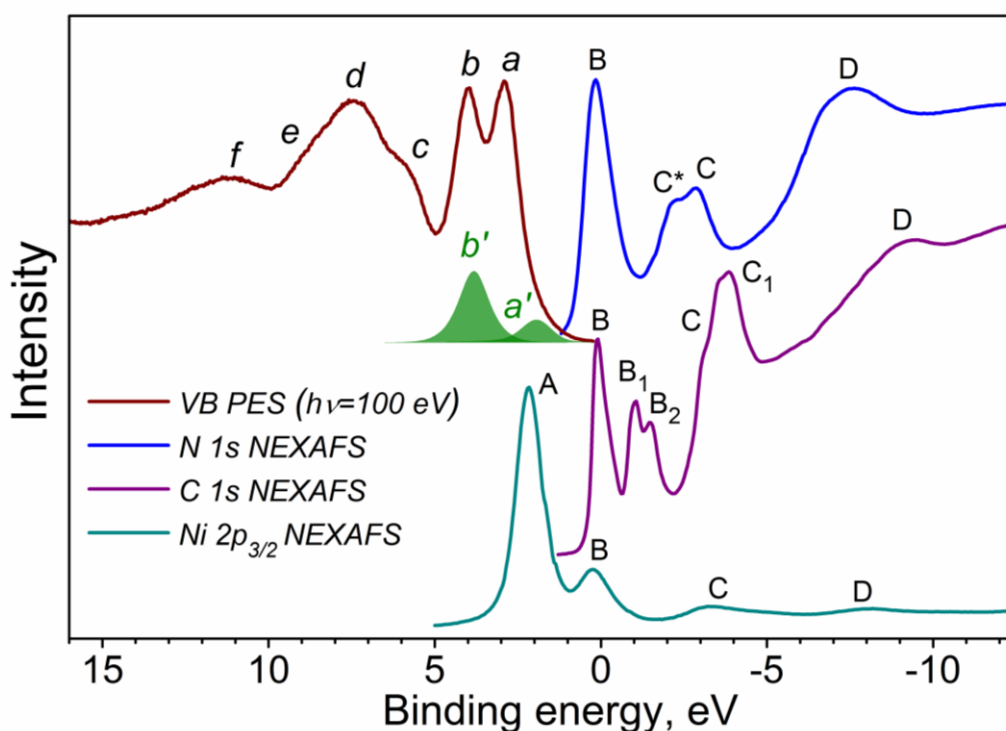


Рисунок 15. Спектр валентной фотоэмиссии VB PES ($h\nu=100$ эВ) и $\text{Ni}2p_{3/2}$ -, $\text{N}1s$ - и $\text{C}1s$ -спектры поглощения порфирина никеля NiP, приведенные к единой энергетической шкале энергий связи относительно уровня Ферми.

Вновь отметим, что из энергетически совмещенных спектров поглощения NiP прежде всего видно, что абсорбционный резонанс *A*, соответствующий переходам на низшее

свободное состояние комплекса, наблюдается только в $Ni2p_{3/2}$ -спектре поглощения. Отсюда непосредственно следует, что это состояние описывается низшей свободной МО (НСМО) b_{1g} -симметрии с вкладом $3d_{x^2-y^2}$ -состояний атома никеля, которые остаются незанятыми для двухвалентного атома никеля в поле квадратного (D_{4h}) комплекса. Согласно теоретическим расчетам [20,21,61], НСМО в NiP является слабо разрыхляющая b_{1g} -МО σ -симметрии, в формировании которой наряду с $Ni3d_{x^2-y^2}$ -АО с заметным вкладом участвуют также $2p$ -АО атомов азота. Этот вклад в НСМО должен также отражаться в $N1s$ -спектре поглощения в виде интенсивного низкоэнергетического пика. Однако в этой области $N1s$ -спектра отсутствует даже малейший намек на какую-либо структуру, подобную пику A в $Ni2p_{3/2}$ -спектре поглощения. В работе [38] для объяснения данного несоответствия было предположено, что реальный вклад $N2p$ -состояний в НСМО значительно меньше рассчитанной величины ($\sim 33\%$) [21,61]. Вместе с тем стоит отметить, что по своему энергетическому положению резонанс A точно совпадает с полосой a' в спектре валентной фотоэмиссии, которая связана с высшим заполненным состоянием комплекса, локализованном на порфиновом лиганде. При обсуждении спектров валентной фотоэмиссии (см. 3.2) эта полоса была приписана практически совпадающим по энергии ВЗМО и ВЗМО-1 a_{1u} - и a_{2u} -симметрии соответственно. На первый взгляд такое совпадение абсорбционного резонанса A и фотоэмиссионной полосы a' , соответствующих свободным и занятым состояниям соответственно, кажется случайным и маловероятным.

Однако донорно-акцепторный (координационный) характер химической σ -связи в NiP предполагает участие в связывании неподеленных $2p$ -электронных пар каждого из четырех атомов азота. Каждая из пар смещается в область свободного $Ni3d_{x^2-y^2}$ -состояния и формирует двухэлектронную ковалентную связь между атомами никеля и азота, которая отличается от обычной двуцентровой ковалентной связи [26]. Согласно расчету [61], ВЗМО-1 a_{2u} -симметрии имеет значительный вклад $N2p$ -состояний, который, по всей видимости, и соответствует неподеленной электронной паре атома азота. Так как полоса a' связана с ВЗМО-1, то понятна ее энергетическая корреляция с пиком A в $Ni2p_{3/2}$ -спектре поглощения. Можно утверждать, что отсутствие аналога полосы A в $N1s$ -спектре поглощения обусловлено специфическим составом НСМО, в формировании которой наряду с незанятыми $Ni3d$ -состояниями принимают участие также занятые $2p$ -состояния неподеленных электронных пар атомов азота. В таком случае переходы $N1s$ -электронов на НСМО невозможны, поскольку $N2p$ -состояния в ней заняты.

3.5. Дополнительная информация о занятых и свободных электронных состояниях порфирина никеля NiP по спектрам резонансной фотоэмиссии

Для получения дополнительной информации о природе верхних занятых состояний рассмотрим спектры резонансной валентной фотоэмиссии, полученные с использованием энергий квантов в области абсорбционных резонансов вблизи $Ni2p_{3/2}$ - и $N1s$ -краев поглощения (Рис. 16 и 17 соответственно). Используемые энергии квантов показаны точками с нумерованными стрелками на соответствующих спектрах поглощения (вставки на рисунках). Все спектры нормированы на падающий поток фотонов. Корректность такой нормировки подтверждается одинаковой интенсивностью линии a^* , которая соответствует фотоэлектронному сигналу с $N1s$ -уровня, который создается излучением, отраженным дифракционной решеткой во втором порядке. Спектры представлены в шкале энергий связи относительно уровня Ферми. В таком представлении фотоэмиссионные линии не изменяют своего положения при изменении энергии $h\nu$ возбуждающих квантов, а Оже-линии линейно сдвигаются в сторону больших энергий связи при увеличении энергии падающих фотонов. Нижние кривые на рис. 16 и 17 получены с энергиями фотонов значительно ниже $Ni2p_{3/2}$ - и $N1s$ -порогов ионизации, и следовательно, фотоэмиссионные линии $a - f$ в этих спектрах соответствуют только сигналам от валентных МО, состоящих из $Ni3d$ -, $N2p,s$ - и $C 2p,s$ -АО. ФЭ линии a и b главным образом определяются валентными $Ni3d$ -АО, в то время как полосы $c - h$ соответствуют $C2p,s$ - и $N2p,s$ -АО, как это было показано в разделе 3.1 при обсуждении спектров валентной фотоэмиссии. Заметим, что полоса a' из-за недостаточного разрешения не наблюдается в спектрах резонансной фотоэмиссии при использовании квантов с энергиями ни в области $Ni2p_{3/2}$ - ни $N1s$ -краев поглощения.

Рассмотрим сначала спектры резонансной фотоэмиссии NiP, полученные с использованием квантов с энергиями в области $Ni2p_{3/2}$ -края поглощения (Рис. 16). Хорошо видно, что спектр валентной фотоэмиссии существенно изменяется при варьировании энергии возбуждающих квантов. Во-первых, интенсивности ФЭ линий a и b сначала значительно возрастают, когда энергия возбуждающих квантов $h\nu$ проходит через основной резонанс A (спектры 2–5), и затем возвращаются к первоначальным величинам. Кроме того, во всех спектрах, начиная со спектра 2, появляются новые структуры nA и sA , интенсивность которых также резонирует при прохождении абсорбционной полосы A . При последующем увеличении $h\nu$ полоса sA исчезает (спектр 8). Эффекты резонансного усиления интенсивностей и появление новых структур логично связать с процессами Оже-распада рентгеновского возбуждённого состояния катиона никеля ($Ni^{2+}2p^53d_{x^2-y^2}^1$), образующегося в результате перехода $Ni2p_{3/2}$ -электрона в низшее свободное $3d_{x^2-y^2}$ -состояние, сильно

локализованного в пределах атома никеля. Благодаря своей локализации возбужденное $\text{Ni}^{2+}2p^53d^1_{x^2-y^2}$ -состояние может распадаться за счёт трёх типов Оже-процессов: нормального, spectator- и participator-процессов распада (см. 2.3).

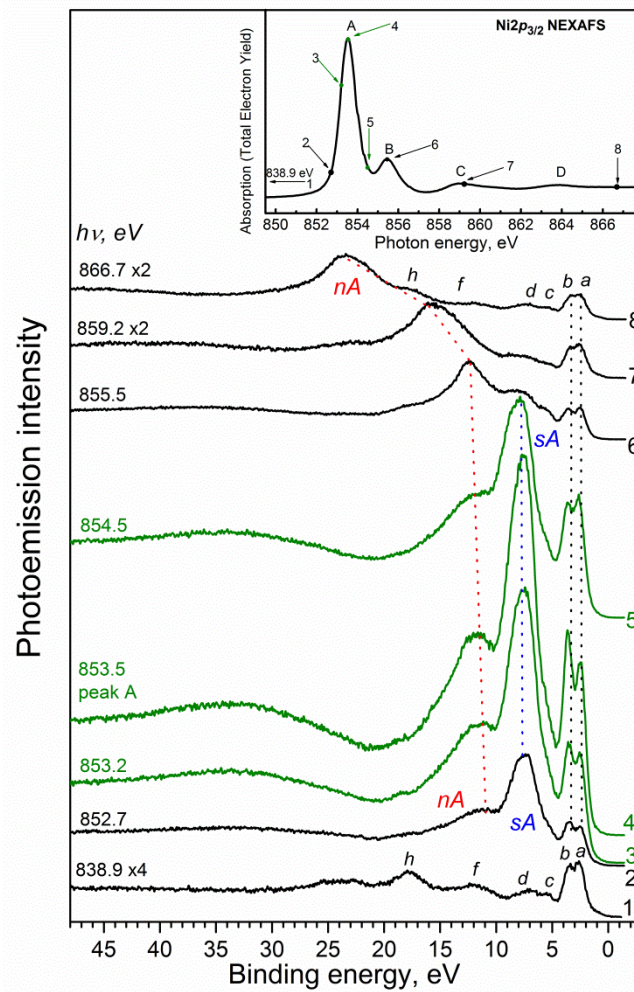


Рисунок 16. Спектры резонансной валентной фотоэмиссии NiP, измеренные с использованием энергий возбуждающих квантов в области $\text{Ni}2p_{3/2}$ -края поглощения. Цифры справа соответствуют цифрам на вставке, изображающей $\text{Ni}2p_{3/2}$ -спектр поглощения, где стрелками и точками обозначены используемые для возбуждения энергии.

Для начала обсудим полосы nA и sA , которые образуются в результате нормального Оже- и spectator-Оже-процессов распада рентгеновского возбужденного состояния соответственно [49]. В первом случае возбужденный электрон покидает свой атом, прежде чем происходит Оже-процесс, не участвуя таким образом в дальнейшем распаде рентгеновского возбужденного состояния. Во втором случае распада возбужденный электрон остается локализованным в пределах возбужденного атома. При этом рентгеновское возбужденное состояние атома распадается в результате обычного Оже-

процесса, модифицированного за счет дополнительного экранирования электронного Оже-перехода возбужденным электроном (spectator). Следовательно, структура sA является репликой nA , сдвинутой в сторону больших кинетических энергий (меньших энергий связи) в результате дополнительного экранирования. Резонансное усиление интенсивностей полос a и b обусловлено третьим возможным путем распада остовной вакансии – participator-Оже-распадом. В этом случае возбужденный электрон принимает участие в распаде вакансии либо в качестве Оже-электрона, покидающего атом, либо в качестве электрона, заполняющего образующуюся вакансию. В результате конечное состояние атома с одиночной вакансией в валентной зоне соответствует конечному состоянию при прямой фотоэмиссии из валентной зоны. Существенно, что наиболее интенсивными во всех этих процессах являются Оже-переходы, в которых участвуют электроны из одной оболочки, например, $3d$ -электроны в случае атома никеля (см. 2.3). Таким образом, значительное усиление интенсивностей линий a и b при participator-распаде рентгеновского возбуждённого состояния катиона никеля ($Ni^{2+}2p^53d^1_{x^2-y^2}$) отражает тот факт, что МО, ответственные за линии a и b , образованы в основном из $3d$ -состояний атома никеля.

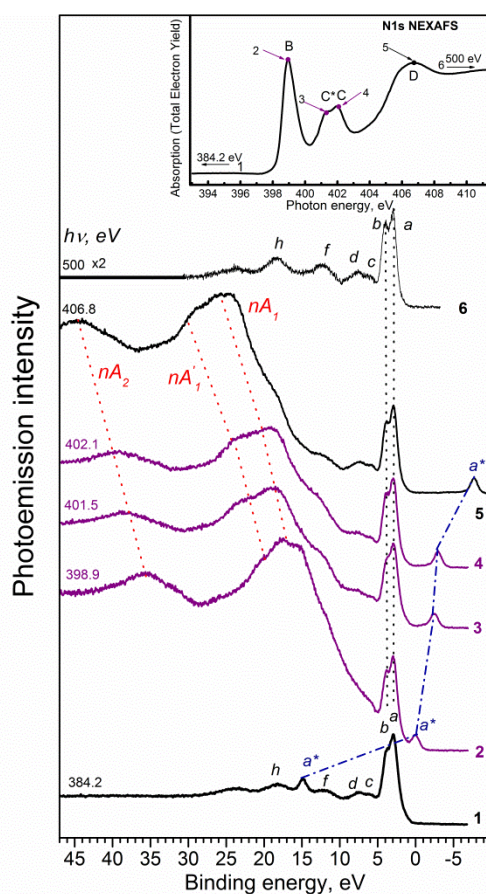


Рисунок 17. Спектры резонансной валентной фотоэмиссии NiP, измеренные с использованием энергий возбуждающих квантов в области N1s-края поглощения. Цифры справа соответствуют цифрам на вставке, изображающей N1s-спектр поглощения, где стрелками и точками обозначены используемые для возбуждения энергии.

Переходя к обсуждению изменений, происходящих со спектрами валентной фотоэмиссии при использовании энергии возбуждающих фотонов в области N1s-края поглощения (Рис. 17), стоит отметить появление трех полос nA_1 , nA_1' и nA_2 , соответствующих нормальному процессу Оже-распада N1s-вакансии. В то же время усиление ФЭ линий a и b не так сильно выражено, как в предыдущем случае (Рис. 16). Также затруднительно сделать какие-либо выводы насчет усиления ФЭ полос $c-f$, поскольку эти полосы перекрываются со структурами, обусловленными нормальным Оже-процессом распада возбужденного рентгеновского состояния.

Таким образом, анализ спектров валентной фотоэмиссии с резонансным возбуждением вблизи Ni2 $p_{3/2}$ - и N1s-краев поглощения позволяет заключить, что ФЭ линии a и b связаны с МО, которые образованы в основном из Ni3 d -АО и могут иметь лишь небольшой вклад 2 p -орбиталей пиррольных атомов азота. Этот результат согласуется с выводами, полученными при анализе спектров валентной фотоэмиссии (раздел 3.2).

Выводы

В настоящей работе методами рентгеновской фотоэмиссионной и абсорбционной спектроскопии исследованы энергетические распределения и свойства занятых и свободных электронных состояний для комплекса порфирина никеля NiP. Анализ спектроскопических данных позволяет сделать следующие выводы:

- В результате детального рассмотрения низкоэнергетической части спектров валентной фотоэмиссии установлено, что высшим заполненным состоянием порфирина никеля NiP является состояние с энергией связи 1.7 эВ, которое характеризуется МО, построенной из $2p$ -АО атомов азота и углерода порфиринового лиганда.
- На основе сравнительного анализа спектров валентной фотоэмиссии, измеренных при различных энергиях возбуждающих квантов от 72 до 170 эВ, и теоретических зависимостей спектрального поведения парциальных $Ni3d$ -, $N2p$ - и $C2p$ -сечений фотоионизации показано, что при энергиях связи 2.9 и 4.1 эВ располагаются МО, определяемые главным образом $Ni3d$ -состояниями. МО с энергией связи 3.8 эВ, располагающаяся между этими состояниями, а также МО в диапазоне энергий связи от 5 до 15 эВ построены из $2p$ -состояний атомов порфиринового лиганда.
- Обнаружено, что замещение атомов водорода атомом никеля при переходе от H_2P к NiP заметно влияет на химическое состояние только ближайших атомов азота и углерода C_α , тогда как свойства порфиринового лиганда в целом изменяются слабо. Это проявляется в изменении низкоэнергетической области $N1s$ - и $C1s$ -спектров при переходе от H_2P к NiP и отсутствии существенных различий в высокоэнергетической области спектров.
- В рамках квазимолекулярного рассмотрения на единой энергетической шкале рентгеновских $Ni2p_{3/2}$ -, $N1s$ - и $C1s$ -спектров поглощения и спектра валентной фотоэмиссии NiP установлено, что его низшее свободное состояние описывается МО, сформированной из свободных $Ni3d_{x^2-y^2}$ -состояний и занятых $2p$ -состояний атомов азота, которые представляют неподеленные пары. Такой характер НСМО является следствием донорно-акцепторной (координационной) связи в NiP.
- Показано, что следующим свободным состоянием НСМО+1 является e_g -МО π -типа, характеризующаяся небольшим вкладом $Ni3d_{xz,yz}\pi$ -состояний и значительным вкладом $N2p\pi$ - и $C2p\pi$ -состояний. Это состояние отражает наличие π -связывания, которое реализуется за счет ковалентного $Ni3d_{xz,yz} - N,C2p$ смешивания и сопровождается переносом части электронной плотности с атома никеля на атомы лиганда (эффект обратного донирования).

- На основе анализа спектров резонансной валентной фотоэмиссии, измеренных с использованием энергий возбуждающих квантов вблизи $Ni2p_{3/2}$ - и $N1s$ -краев поглощения, подтверждено, что линии a и b , доминирующие в спектре валентной фотоэмиссии, соответствуют занятым состояниям, связанным в основном с $Ni3d$ -состояниями.

Благодарность

Автор работы выражает благодарность Н.Н. Сергеевой, С.А. Красникову, Н.А. Виноградову, Ю.Н. Сергеевой, А.А. Cafolla, А.Б. Преображенскому и А.С. Виноградову за помощь в синтезе порошков исследованных в работе порфиринов NiP и H₂P, подготовке и проведении эксперимента и обсуждении полученных результатов.

Список литературы

- [1] K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (ed). The Porphyrin Handbook, vol. 1–10, San Diego, CA: Academic, 2000.
- [2] J.P. Collman, R. Boulatov, C.J. Sunderland, L. Fu., Chem. Rev. **104**, 561 (2004).
- [3] H.L. Anderson. Chem. Commun., 2323 (1999).
- [4] O. Senge, M. Fazekas, E.G.A. Notaras, W.J. Blau, M. Zawadzka, O.B. Locos, E.M. Ni Mhuiricheartaigh, Adv. Mater. **19**, 2737 (2007).
- [5] P. Bhyrappa, J.K. Young, J.S. Moore, K.S. Suslick, J. Am. Chem. Soc. **118**, 5708 (1996).
- [6] L. Schmidt-Mende, W.M. Campbell, Q. Wang, K.W. Jolley, D.L. Officer, Md.K. Nazeeruddin., M. Grätzel, ChemPhysChem **6**, 1253 (2005).
- [7] D. Chylarecka, C. Wäckerlin, T.K. Kim, K. Müller, F. Nolting, A. Kleibert, N. Ballav, T.A. Jung, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 1408 (2010).
- [8] M. Ethirajan, Y. Chen, P. Joshi, R.K. Pandey, Chem. Soc. Rev. **40**, 340 (2011).
- [9] D. Filippini, A. Alimelli, C. Di Natale, R. Paolesse, A. D'Amico, I. Lundström, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 3800 (2006).
- [10] A.S. Ahsen, A. Segade, D. Velasco, Z.Z. Öztürk, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines **13**, 1188 (2009).
- [11] A. Yella, H.-S. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, Md.K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Science **334**, 629 (2011).
- [12] J.A.A.W. Elemans, R. van Hameren, R.J.M. Nolte, A.E. Rowan, Advanced Materials **18**, 1251 (2006).
- [13] Z. Liu, A.A. Yasseri, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, Science **302**, 1543 (2003).
- [14] T.S. Balaban, Acc. Chem. Res. **38**, 612 (2005).
- [15] K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, Current Opinion in Biotechnology **21**, 298 (2010).
- [16] C. Berrios, G.I. Cárdenas-Jirón, J.F. Marco, C. Gutiérrez, M.S. Ureta-Zañartu, J. Phys. Chem. A **111**, 2706 (2007).
- [17] И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1986. 288 с.

- [18] M. Gouterman, J. Mol. Spectr. **6**, 138 (1961).
- [19] A. Antipas, M. Gouterman, J. Am. Chem. Soc. **105**, 4869 (1983).
- [20] A. Rosa, G. Ricciardi, E.J. Baerends, S.J.A. van Gisbergen, J. Phys. Chem. A **105**, 3311 (2001).
- [21] M.S. Liao, S. Scheiner, Chem. Phys. **117**, 205 (2002).
- [22] G.L. Miessler, P.J. Fischer, D.A. Tarr, Inorganic chemistry (Fifth edition ed.). Upper Saddle River, New Jersey: Pearson, 2014.
- [23] Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. Мир, М. (1979). 680 с.
- [24] W. Jentzen, I. Turowska-Tyrk, W.R. Scheidt, J.A. Shelnutt, Inorg. Chem. **35**, 3559 (1996).
- [25] W.R. Scheidt, Y.J. Lee, Struct. Bonding **64**, 1 (1987).
- [26] J.S. Evans, R.L. Musselman, Inorg. Chem. **43**, 5613 (2004).
- [27] D. Kim, C. Kirmaier, D. Holten, Chem. Phys. **75**, 305 (1983).
- [28] M. Dongol, M.M. El-Nahass, A. El-Denglawey, A.F. Elhady, A.A. Abuelwafa, Current Applied Physics **12**, 1178 (2012).
- [29] C. Berrios, J.F. Marco, C.C. Gutiérrez, M.S. Ureta-Zañartu. J. Phys. Chem. B **112**, 12644 (2008).
- [30] D.H. Karweik, N. Winograd, Inorg. Chem. **15**, 2336 (1976).
- [31] L. Scudiero, K.W. Hipps, D.E. Barlow. J. Phys. Chem B **107**, 2903 (2003).
- [32] A. Resta, R. Felici, M. Kumar, M. Pedio, Journal of Non-Crystalline Solids **365**, 1951 (2010).
- [33] S.C. Khandelwal, J.L. Roebber, Chem. Phys. Lett. **34**, 355 (1975).
- [34] L. Scudiero, D.E. Barlow, U. Mazur, K.W. Hipps, J. Am. Chem. Soc. **123**, 4073 (2001).
- [35] K.M. Barkigia, M.W. Renner, L.R. Furenlid, C.J. Medforth, K.M. Smith, and J. Fajer. J. Am. Chem. Soc. **115**, 3627 (1993).
- [36] L. Campbell, S. Tanaka, S. Mukamel. Chem. Phys. **299**, 225 (2004).
- [37] S.A. Krasnikov, A.B. Preobrajenski, N.N. Sergeeva, M.M. Brzhezinskaya, M.A. Nesterov,

- A.A. Cafolla, M.O. Senge, A.S. Vinogradov. Chem. Phys. **332**, 318 (2007).
- [38] S.A. Krasnikov, N.N. Sergeeva, M.M. Brzhezinskaya, A.B. Preobrajenski, Y.N. Sergeeva, N.A. Vinogradov, A.A. Cafolla, M.O. Senge, A.S. Vinogradov. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 235207 (2008).
- [39] J.P. Beggan, S.A. Krasnikov, N.N. Sergeeva, M.O. Senge, A.A. Cafolla, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 015003 (2008).
- [40] K.A. Simonov, A.S. Vinogradov, M.M. Brzhezinskaya, A.B. Preobrajenski, A.V. Generalov, A.Yu. Klyushin, Appl. Surf. Sci. **267**, 132 (2013).
- [41] J. Stöhr. NEXAFS Spectroscopy. Springer Series in Surface Science. Springer Verlag, Berlin. (1992). Vol. 25. 403 p.
- [42] М.А. Блохин, Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТТЛ, 1953.
- [43] N.A. Vinogradov, PhD Thesis, ACTA Universitatis Upsaliensis Uppsala, 2013.
- [44] А.С. Виноградов. Резонансы формы в ближней тонкой структуре ультрамягких рентгеновских спектров поглощения молекул и твердых тел. – Дисс. док. физ.-мат. н., ЛГУ, Ленинград. – 1987.
- [45] R.A. Rosenberg, P.J. Love, V. Rehn, Phys. Rev. B **33**, 4034 (1986).
- [46] S. Hüfner. Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications. Second Edition. Springer, Berlin. (1995). 507 p.
- [47] Electron Inelastic Mean Free Path of Elements and Compounds. Practical Electron Microscopy and Database – An Online Book. <http://www.globalsino.com/EM/>.
- [48] А.М. Шикин. Взаимодействие фотонов и электронов с твердым телом. – Санкт-Петербург: BBM, 2008.
- [49] F.P. Larkins, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **51**, 115 (1990).
- [50] S.I. Fedoseenko, I.E. Iossifov, S.A. Gorovikov, J.-S. Schmid, R. Follath, S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk, G. Kaindl, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **470**, 84 (2001).
- [51] <http://www.bessy.de/rglab/spmeter.html>
- [52] R. Nyholm, S. Svensson, J. Nordgren, A. Flodström, Nucl. Instrum. Methods A **246**, 267 (1986).
- [53] E. Unger, U. Bobinger, W. Dreybrodt, R. Schweitzer-Stenner, J. Phys. Chem. **97**, 9956 (1993).

- [54] A.P. Lukirskii, I.A. Brytov, Phys. Solid State **6**, 43 (1964).
- [55] A.S. Vinogradov, S.I. Fedoseenko, S.A. Krasnikov, A.B. Preobrajenski, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk, C. Laubschat, G. Kaindl, Phys. Rev. B **71**, 045127 (2005).
- [56] <http://www.casaxps.com/>
- [57] C. Castellarin Cudia, P. Vilmercati, R. Larciprete, C. Cepek, G. Zampieri, L. Sangaletti, S. Pagliara, A. Verdini, A. Cossaro, L. Floreano, A. Morgante, L. Petaccia, S. Lizzit, C. Battocchio, G. Polzonetti, A. Goldoni, Surf. Sci. **600**, 4013 (2006).
- [58] M. Chen, X. Feng, L. Zhang, H. Ju, Q. Xu, J. Zhu, J.M. Gottfried, K. Ibrahim, H. Qian, J. Wang, J. Phys. Chem. C **114**, 9908 (2010).
- [59] J.J. Yeh, I. Lindau. Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1 (1985).
- [60] Р.И. Каразия, Успехи Физических Наук **135**, 79 (1981).
- [61] A. Rosa, G. Ricciardi, E.J. Baerends, S.J.A. van Gisbergen, J. Phys. Chem. A **105**, 3311 (2001), supporting info.
- [62] J.C. Fuggle, N. Mårtensson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **21**, 275 (1980).
- [63] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Appl. Surf. Sci. **257**, 2717 (2011)
- [64] M.P. Keane, A.N. de Brito, N. Correia, S. Svensson, Chem. Phys. **155**, 379 (1991).
- [65] H. Ebert, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, M. Samant, A. Nilsson, Phys. Rev. B **53**, 16067 (1996).